

THÈSES

PRÉSENTÉES À

LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR L'OBTENTION DU TITRE
DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
DE PARIS

(MENTION SCIENCES)

Par Monsieur Walter A. DORNELAS

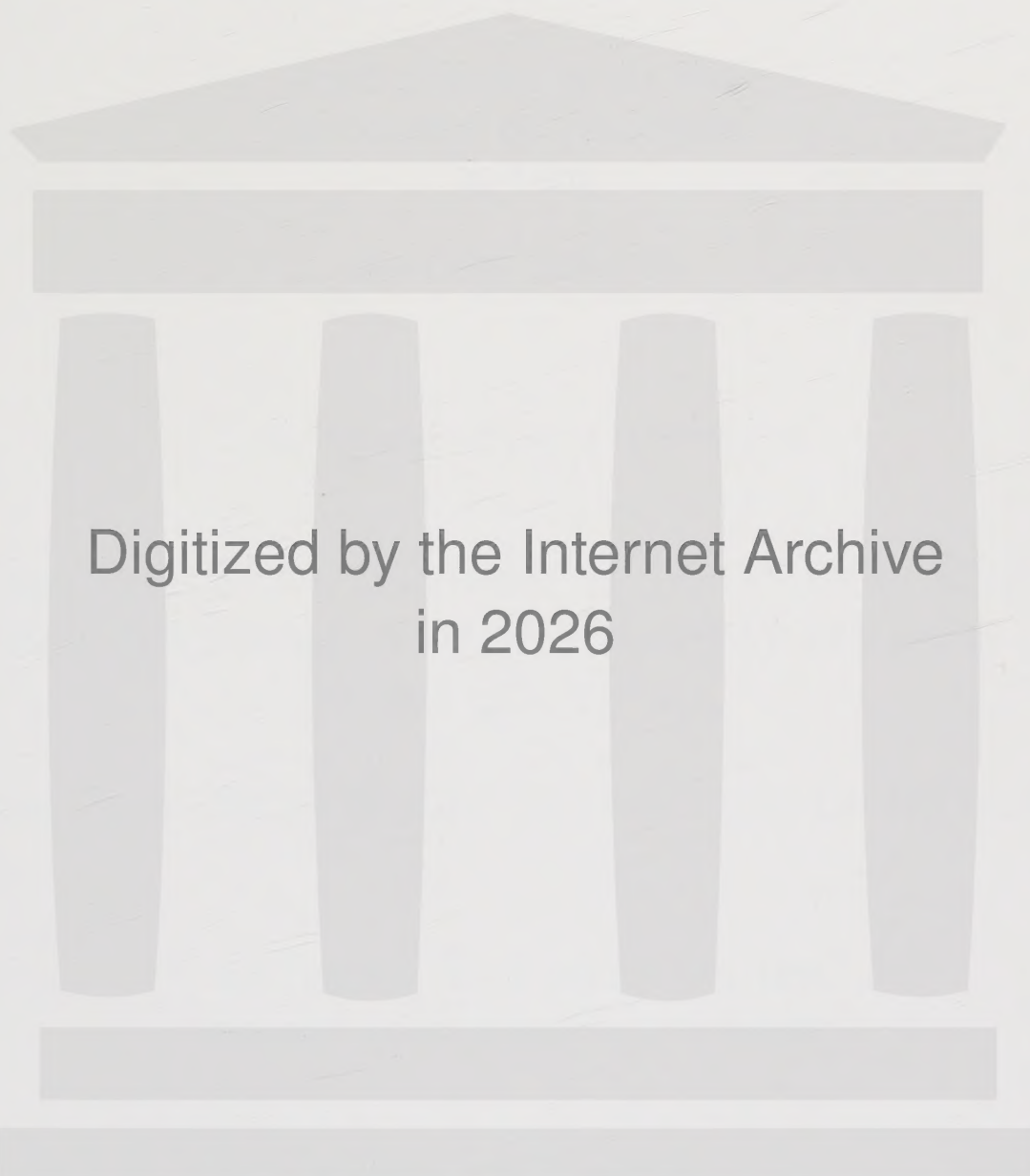
1ère Thèse: ÉTUDE COMPARÉE DE LA DIFFUSION SOUS
CHAMP ÉLECTRIQUE À HAUTES TEMPÉRATURES DANS LES
OXYDES UO_2 ET TiO_2

2ème Thèse: PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

SOUTENUES LE 21 DÉCEMBRE 1967
DEVANT LA COMMISSION D'EXAMENS

Président : M. A. MICHEL

Examineurs : MM. P. LACOMBE
J. PHILIBERT



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544304_0031

THÈSES

PRÉSENTÉES À
LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR L'OBTENTION DU TITRE
DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
DE PARIS

(MENTION SCIENCES)

Par Monsieur Walter A. DORNELAS

1ère Thèse: ÉTUDE COMPARÉE DE LA DIFFUSION SOUS
CHAMP ÉLECTRIQUE À HAUTES TEMPÉRATURES DANS LES
OXYDES UO_2 ET TiO_2

2ème Thèse: PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

SOUTENUES LE 21 DÉCEMBRE 1967
DEVANT LA COMMISSION D'EXAMENS

Président : M. A. MICHEL

Examineurs : MM. P. LACOMBE
J. PHILIBERT

PRÉFACE

Les recherches sur les oxydes métalliques, en particulier sur ceux de métaux de transition, se sont considérablement développées au cours des dernières années en raison de leurs applications technologiques comme matériaux réfractaires (cas de la zircone) comme combustibles nucléaires (cas du bioxyde d'uranium) ou comme matériaux semi-conducteurs. Du point de vue plus fondamental, les oxydes intéressent à la fois le physicien et le métallurgiste. Le physicien s'intéresse particulièrement à définir les relations entre propriétés électriques de l'oxyde qui peut être un semi-conducteur de type **p** ou **n** et la nature des défauts de réseau qui sont liés aux écarts à la composition stœchiométrique de l'oxyde. Le métallurgiste se préoccupe davantage de relier les propriétés intrinsèques des oxydes au comportement à l'oxydation des métaux aux hautes températures, comportement qui ne peut être compris entièrement qu'en faisant appel aux techniques classiques d'étude telles que la thermogravimétrie.

La thèse de Monsieur Walter DORNELAS se situe entre ces deux objectifs du physicien et du métallurgiste, en se proposant de généraliser la méthode de diffusion sous champ électrique mise au point au Centre de Recherches Métallurgiques de l'Ecole des Mines, par M. P. DESMARESCAUX dans le cas du protoxyde de fer, au cas d'oxydes plus complexes tels que UO_2 et TiO_2 .

L'idée essentielle de la méthode de diffusion sous champ électrique ou d'électrotransport est de provoquer la diffusion préférentielle soit des anions tels que l'oxygène, soit des cations métalliques à travers une pastille d'oxyde placée en sandwich entre deux électrodes métalliques servant d'anode et de cathode, pour amener un courant électrique continu à travers la pastille d'oxyde servant d'électrolyte solide. Si l'oxyde présente des écarts à sa composition stœchiométrique, ces écarts peuvent être décrits en termes de défauts réticulaires. S'il s'agit de protoxyde de fer, comme dans les expériences initiales de DESMARESCAUX, l'oxyde présente une sous-stœchiométrie en fer de telle sorte qu'il existe un certain pourcentage de lacunes cationiques de fer sur le réseau de type NaCl du protoxyde de telle sorte que sa composition correspond à la formule Fe_{1-x}O . L'existence de lacunes de fer peut être confirmée par la diffusion des ions Fer, par l'intermédiaire des lacunes cationiques de l'oxyde, de l'anode vers la cathode. Si les électrodes, anode et cathode, de la cellule électrolytique sont constituées par du fer pur, tout se passe comme si l'on avait affaire à une cellule électrolytique à électrolyte liquide et à anode soluble, c'est-à-dire que les atomes de fer de l'anode diffusent à travers l'oxyde pour venir se déposer à l'interface oxyde/cathode. De la quantité de fer transportée, on peut en déduire le nombre de transport ionique et, par la formule d'Einstein, calculer le coefficient de diffusion du fer dans l'oxyde. La comparaison entre valeurs ainsi calculées du coefficient de diffusion du fer et valeurs mesurées expérimentalement par la technique des radiotraceurs permet de confirmer le processus préférentiel de diffusion lacunaire des cations sur le réseau de l'oxyde et de déduire le facteur de corrélation, concept théorique introduit par LE CLAIRE, LIDIARD, MANNING, etc.

Dans le cas au contraire où les électrodes sont "insolubles", c'est-à-dire constituées d'un métal différent de celui de l'oxyde, on assiste au contraire à une véritable électrolyse dans l'état solide de l'oxyde qui, selon la nature de l'ion diffusant préférentiellement sous l'effet simultané de la température et du champ électrique s'enrichit en oxygène du côté voisin de l'anode ou au contraire en métal du côté voisin de la cathode.

Ce sont ces deux méthodes qu'a appliquées M. DORNELAS au cas des oxydes UO_2 et TiO_2 . Dans le cas de l'oxyde d'uranium, des mesures de conductivité électrique associées aux expériences de diffusion sous champ électrique, ont montré une participation non négligeable des anions dans la conductivité électrique de cet oxyde, celle-ci restant essentiellement de caractère électronique. Dans les expériences d'électrolyse entre électrodes en platine, il lui a été possible de calculer le coefficient de diffusion de l'oxygène à partir du nombre de transport ionique et de comparer ces valeurs à celles obtenues par des méthodes beaucoup plus délicates, telles que celle d'échange isotopique avec l'oxygène ^{18}O .

Dans le cas du bioxyde de titane, qui peut présenter des écarts à la stoechiométrie de part et d'autre de la composition TiO_2 , les mesures de conductivité électrique sur rutile fritté ont montré l'existence de deux domaines de variation de la conductivité en fonction de la température, la transition de l'un à l'autre se situant vers 700°C . Dans le cas des expériences d'électrotransport du rutile entre électrodes de titane, M. DORNELAS a pu démontrer une oxydation importante de l'anode avec formation de couches successives d'oxyde à teneurs variables en oxygène telles que $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, Ti_3O_5 , Ti_2O_3 , TiO , ces couches étant identifiées soit par l'examen microscopique, soit par la diffraction aux rayons X. Cependant, il n'a pas été possible dans le cas de TiO_2 de déterminer la nature des ions diffusant de façon prépondérante. Les difficultés expérimentales à surmonter sont en effet bien plus considérables que dans le cas d'autres oxydes étudiés au Centre de Recherches Métallurgiques de l'École des Mines, par exemple par MM. DESMARESCAUX, BÉRANGER et BOUQUET qui étudièrent respectivement FeO , ZrO_2 et MnO . Non seulement les réseaux cristallins de UO_2 et TiO_2 sont plus complexes que ceux du type NaCl propre à FeO et MnO , mais aussi la possibilité de diffusion anionique de l'oxygène ne peut être confirmée aussi facilement par la méthode de diffusion d'éléments isotopiques radioactifs que dans le cas de la diffusion de cations, tels que Fe et Mn pour lesquels on dispose de radioisotopes facilement manipulables.

En conclusion, il a fallu à M. DORNELAS pour mener à bien cette étude, non seulement faire preuve de beaucoup d'ingéniosité expérimentale et d'opiniâtreté, mais aussi s'initier à diverses méthodes expérimentales délicates comme les mesures de conductivité électrique, l'analyse à la microsonde de Castaing, l'examen de la structure au microscope ou aux rayons X. La parfaite maîtrise de ces techniques par l'auteur permet d'espérer que celui-ci pourra bénéficier de cette expérience pour poursuivre au Brésil une carrière brillante de chercheur et d'enseignant, en maintenant ainsi la tradition créée par le fondateur Français de l'École des Mines d'Ouro Preto.

P. LACOMBE

Professeur à l'École des Mines et
à la Faculté des Sciences d'Orsay.

REMERCIEMENTS

Les recherches faisant objet du présent mémoire ont été développées au Centre de Recherches Métallurgiques de l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris, sous la direction de Monsieur P. LACOMBE, Professeur à la Faculté des Sciences d'Orsay et à l'École des Mines de Paris.

Nous tenons à exprimer ici, notre profonde reconnaissance au Professeur LACOMBE, pour l'accueil qu'il nous a accordé dans son laboratoire, par la féconde orientation qu'il nous a toujours prodiguée et par l'encouragement et l'appui qu'il n'a cessé de nous apporter surtout aux heures les plus difficiles de notre séjour en France.

Que Monsieur le Professeur A. MICHEL qui nous a honoré en acceptant de faire partie de notre jury d'examen soit assuré de notre respectueuse reconnaissance.

Nos remerciements iront aussi à Monsieur J. PHILIBERT, Directeur du Département de Physique de l'I.R.S.I.D. qui a bien voulu accepter de se joindre à notre jury et par les fructueux conseils qu'il nous a donnés au cours de ce travail.

Nous tenons aussi à exprimer notre plus grande gratitude à Monsieur G. WYON, Chef des Travaux de Métallurgie de l'École des Mines, par le chaleureux accueil qu'il nous a réservé au cours de ce stage en France et par ses précieux conseils et critiques qui nous ont toujours été fort utiles.

Nous remercions très sincèrement aussi Monsieur G. CIZERON dont les suggestions ont été toujours si précieuses pour nous.

À Monsieur M. AUCOUTURIER avec qui nous avons eu de très fructueuses discussions, notre reconnaissance par l'intérêt qu'il a porté sur ce travail.

Nous prions Monsieur MARION et Mademoiselle FORETTE, du service de Microsonde de l'École des Mines, de bien vouloir accepter nos très sincères remerciements pour leur efficace collaboration.

À Monsieur P. MANDRY, qui a bien voulu faire les démarches nécessaires à ce stage, nous exprimons notre plus grande reconnaissance.

Que nous puissions aussi remercier sincèrement M. J. P. BOCQUET qui a guidé nos premiers pas dans le domaine de la Recherche au C.R.M.

Que tous nos camarades de thèse, au C.R.M. retrouvent ici l'expression de notre amicale reconnaissance pour leur aide et leurs conseils. En particulier, je conserverai un souvenir très amical pour MM. BÉRANGER, de GELAS, PENELLE, FRADE et KAWAHARA dont les critiques et suggestions m'ont certainement permis de mener à bien ce travail.

Nous remercierons également le personnel du C. R. M. et du Laboratoire de Métallurgie d'Orsay. Que MM. BARTHET et DANIEL aussi bien que Mme. MONTEIRO et Mlle. FARJAUDOU retrouvent ici l'expression de notre reconnaissance.

Qu'il nous soit enfin permis aussi de remercier tous les organismes qui par leur soutien matériel nous ont permis de réaliser ce stage.

Ce séjour en France a été rendu possible initialement grâce à une bourse de la "Fundação Gorceix" et à une bourse accordée par le Gouvernement Brésilien dans le cadre de la "Coordenação de Aperfeiçoamento do Pessoal de Nível Superior" (CAPES).

Notre séjour a pu être prolongé à deux reprises au-delà des dates prévues grâce à une bourse de l'ASTEF d'une part, d'autre part par une bourse Joliot Curie obtenue au CEA avec l'appui de M. SALESSE, Chef du Département de Métallurgie.

La publication de ce mémoire a été possible grâce à l'appui que nous avons eu de la part de la Direction de l'École des Mines d'Ouro Preto et de la Revue de l'École des Mines.

Nous remercions vont à tous ceux qui nous ont porté sa collaboration. En particulier nous tenons à rappeler ici les noms de MM. MOYLE et BERALDO, de l'atelier typographique de l'École des Mines.

TABLE DES MATIÈRES

PRÉFACE	III
REMERCIEMENTS	V
TABLE DES MATIÈRES	VII
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I — GÉNÉRALITÉS SUR L'EFFET DE LA TEMPÉRATURE ET D'UN CHAMP ÉLECTRIQUE SUR LA DIFFUSION DANS LES OXY- DES	3
I. 1. La structure cristalline	3
I. 1. 1. Introduction	3
I. 1. 2. Nature des défauts	3
I. 2. La diffusion dans les oxydes	4
I. 2. 1. Mécanismes élémentaires de diffusion	4
I. 2. 2. Les lois de FICK	5
I. 2. 3. Action d'un champ électrique	5
I. 3. Conductibilité électrique des oxydes. Relation de NERNST - EINS- TEIN	6
I. 3. 1. La conductibilité électronique	6
I. 3. 2. Le transport ionique	6
I. 3. 3. Relation de NERNST - EINSTEIN	6
I. 4. Cas des bioxydes d'uranium et de titane	7
I. 4. 1. Bioxyde d'uranium — UO_2	7
I. 4. 2. Bioxyde de titane — TiO_2	8
I. 5. CONCLUSION	8
CHAPITRE II — PRÉPARATION ET NATURE DES OXYDES UTILISÉS	9
II. 1. Bioxyde d'uranium stoechiométrique	9
II. 2. Bioxyde d'uranium non-stoechiométrique	10
II. 2. 1. Préparation	10
II. 2. 2. Analyses	10
II. 2. 3. Microdureté	10
II. 3. Conductibilité électrique	11
II. 3. 1. Mesures	11
II. 3. 2. Résultats expérimentaux	12
II. 3. 3. Limite des phases $\text{UO}_{2+x}/\text{UO}_2 + \text{U}_4\text{O}_9$	13
II. 4. Bioxyde de titane — TiO_2	14
II. 4. 1. Préparation	14
II. 4. 2. Écart à la stoechiométrie — Variation du paramètre cristallin	16
II. 4. 2. 1. Oxyde initial	16
II. 4. 2. 2. Oxyde sous-stoechiométrique	16
II. 4. 3. Conductibilité électrique	16
II. 5. CONCLUSIONS	17
CHAPITRE III — ÉTUDE DE LA DIFFUSION SOUS CHAMP ÉLECTRIQUE DANS LE BIOXYDE D'URANIUM	19
III. 1. Techniques expérimentales	19

III. 2.	Expériences avec électrodes en platine	20
III. 2. 1.	Déroulement des essais	20
III. 2. 2.	Observation de la cathode après électrolyse	20
III. 2. 2. 1.	Formation des composés UPt_3 et UPt_5	20
III. 2. 2. 2.	Autres composés intermétalliques	23
III. 2. 2. 3.	Oxydation interne	23
III. 2. 3.	Étude de l'oxyde après électrolyse	24
III. 2. 3. 1.	Microscopie optique et rayons X	24
III. 2. 3. 2.	Détermination du gradient de concentration en oxygène	25
III. 2. 3. 3.	Anomalies dues à une distribution irrégulière du courant électrique	26
III. 2. 4.	Interprétation des résultats concernant les expériences avec les électrodes de platine	27
III. 2. 4. 1.	Considérations préliminaires	27
III. 2. 4. 2.	Variation de la résistance électrique des échantillons d'oxyde au début de l'électrolyse	27
III. 2. 4. 3.	Application de la 2ème équation de FICK. Conditions d'équilibre entre les forces d'origine électrique et chimique	28
III. 3.	Détermination du nombre de transport ionique et calcul du coefficient d'autodiffusion de l'oxygène	31
III. 3. 1.	Application de la relation de NERNST-EINSTEIN à l'oxyde de la zone cathodique	31
III. 3. 2.	Autodiffusion de l'oxygène dans l'oxyde non-stoechiométrique	33
III. 4.	Expériences d'électrolyse avec électrodes en uranium, fer et titane	34
III. 4. 2.	Résultats expérimentaux. Interprétation	34
III. 4. 2. 1.	Électrodes en uranium	34
III. 4. 2. 2.	Électrolyse avec électrodes en fer et en titane	35
III. 5.	CONCLUSIONS	36
CHAPITRE IV — ÉTUDE DE LA DIFFUSION SOUS CHAMP ÉLECTRIQUE DANS LE BIOXYDE DE TITANE		39
IV. 1.	Introduction	39
IV. 2.	Techniques expérimentales	39
IV. 3.	Expériences avec électrodes de titane et de platine	39
IV. 3. 1.	Conditions expérimentales	39
IV. 3. 2.	Résultats expérimentaux	39
IV. 3. 2. 1.	Électrodes de titane	39
IV. 3. 2. 2.	Électrodes de platine	41
IV. 3. 3.	Interprétation des résultats	42
IV. 4.	Résultats expérimentaux	42
IV. 4. 2.	Essai d'interprétation des résultats	43
IV. 5.	CONCLUSIONS	44
CONCLUSIONS GÉNÉRALES		44
BIBLIOGRAPHIE		45

ÉTUDE COMPARÉE DE LA DIFFUSION SOUS CHAMP ÉLECTRIQUE À HAUTE TEMPÉRATURE DANS LES OXYDES UO_2 ET TiO_2

INTRODUCTION

Dans le cadre des travaux réalisés au Centre de Recherches Métallurgiques de l'École des Mines de Paris sur la diffusion sous champ électrique dans les oxydes (11), (12), (15), (16), nous avons entrepris l'étude des bioxydes d'uranium et de titane. Le but de ce travail est ainsi double :

— essayer de montrer les possibilités de généralisation de cette méthode d'étude de la diffusion sous champ électrique à des oxydes plus complexes que FeO et

— étudier, en particulier, le comportement des deux oxydes cités ci-dessus dans lesquels on peut suspecter que la diffusion anionique est prépondérante, contrairement à ce qui se passe dans FeO .

Le choix de ces deux oxydes est justifié par le fait qu'ils présentent tous deux, d'après les principaux résultats de la bibliographie, des défauts dans le sous-réseau anionique : anions interstitiels dans l' UO_2 et lacunes anioniques dans le cas de TiO_2 . Cependant, dans TiO_2 , la présence de lacunes dans l'oxyde sous-stoechiométrique est discutée. Nous espérons ainsi, en comparant le comportement de ces deux composés, pouvoir résoudre ce problème.

L'étude du bioxyde d'uranium se justifie aussi par le fait que ce composé présente un grand intérêt, étant donné qu'il est fréquemment employé comme combustible dans les piles nucléaires. Ainsi, la connaissance de ses propriétés est capitale pour la meilleure compréhension de son comportement lors de son utilisation.

Les seules mesures du coefficient de diffusion de l'oxygène dans cet oxyde étant celles faites par AUSEKERN et BELLE, réalisées par la méthode d'échange

isotopique (66), nous nous sommes donc proposé de déterminer ce coefficient de diffusion par une autre méthode basée sur la mesure expérimentale du nombre de transport des éléments diffusants.

En ce qui concerne le bioxyde de titane, nous espérons, par l'intermédiaire des expériences d'électrolyse, déterminer la nature de l'espèce diffusante et, si possible, en mesurer le coefficient de diffusion. Ces résultats pourraient, évidemment, permettre une meilleure compréhension du phénomène d'oxydation du titane et de ses alliages.

Dans ce mémoire, nos résultats sont présentés dans l'ordre suivant :

CHAPITRE I — GÉNÉRALITÉS SUR L'EFFET DE LA TEMPÉRATURE ET D'UN CHAMP ÉLECTRIQUE SUR LA DIFFUSION DANS LES OXYDES.

CHAPITRE II — PRÉPARATION ET NATURE DES OXYDES UTILISÉS.

CHAPITRE III — ÉTUDE DE LA DIFFUSION SOUS CHAMP ÉLECTRIQUE DANS LE BIOXYDE D'URANIUM.

CHAPITRE IV — ÉTUDE DE LA DIFFUSION SOUS CHAMP ÉLECTRIQUE DANS LE BIOXYDE DE TITANE.

GÉNÉRALITÉS SUR L'EFFET DE LA TEMPÉRATURE ET D'UN
CHAMP ÉLECTRIQUE SUR LA DIFFUSION DANS LES OXYDES.

I. 1. LA STRUCTURE CRISTALLINE

I. 1. 1. Introduction

En général on peut considérer la plupart des oxydes comme étant formés d'un empilement plus ou moins compact d'ions oxygène O^{2-} , aux interstices duquel viennent se loger les ions métalliques. On parle donc de deux réseaux ou sous-réseaux, les noeuds de l'un étant occupés par les anions et ceux de l'autre par les cations.

L'ion O^{2-} a un rayon de $1,46 \text{ \AA}$, valeur relativement élevée par rapport à la plupart des rayons des ions métalliques.

Les forces responsables de la cohésion de l'ensemble sont en grande partie dues aux attractions électrostatiques qui s'exercent entre ces ions dotés de charges électriques de signes opposés. Les forces d'autre nature jouent en général un rôle moins important. Ainsi ces composés ont généralement une liaison de nature ionique quoique dans certains cas leur comportement ne s'explique pas convenablement si on ne tient pas compte de l'existence de forces, autres que celles dues aux attractions électrostatiques.

I. 1. 2. Nature des défauts.

Comme dans tous les corps cristallins, l'arrangement parfait des atomes ou des ions aux noeuds d'un réseau idéal n'est jamais obtenu. Ainsi, on a toujours affaire à un cristal plus ou moins parfait dans lequel la présence et la concentration des défauts dépendent de plusieurs facteurs. Il existe de nombreux types de défauts possibles et qui jouent un rôle non négligeable sur les propriétés physiques des oxydes. Nous ne considérerons ici que les défauts qui interviennent plus directement dans les problèmes de diffusion.

— Défauts thermiques — Dans un cristal les atomes (ou les ions) ne sont jamais en repos : ils sont sans cesse soumis à des vibrations dont l'amplitude est d'autant plus grande que la température est élevée. Ainsi l'énergie cinétique due aux vibrations d'un atome peut être suffisante pour l'arracher d'un site normal du réseau. Cet atome pourra ensuite se retrouver dans un autre site normal ou bien, si les conditions le permettent, sauter dans une position interstitielle. Ainsi, nous avons deux types fondamentaux de défauts, qui sont les lacunes et les atomes interstitiels.

Dans le cas des composés ioniques on suppose que le cristal est toujours électriquement neutre. Ainsi, tant qu'un ion métallique n'est pas susceptible de se présenter sous différents états de valence dans un même cristal, le rapport entre le nombre d'anions et de cations doit rester constant, quelle que soit la température. Pour garder cette neutralité, on peut concevoir les possibilités suivantes :

- Lacune cationique + lacune anionique : ce sont les défauts de SCHOTTKY.
- Lacune cationique + interstitiel cationique : ce sont les défauts de FRENKEL.
- Lacune anionique + interstitiel anionique, appelé défaut anti-FRENKEL.
- Interstitiel cationique + interstitiel anionique : défaut parfois appelé anti-SCHOTTKY.

Comme nous l'avons dit ci-dessus, ces défauts sont dus à l'agitation thermique, leur concentration augmentant avec la température. Thermodynamiquement leur présence au sein d'un cristal correspond en fait à une diminution de son énergie libre, par suite d'un accroissement de l'entropie dû à un terme supplémentaire d'entropie de configuration. Ainsi, par exemple, l'existence d'une concentration de $2n$ lacunes, dans le cas des défauts de Schottky dans un cristal contenant N sites occupés par unité de volume correspond à un terme entropique

$$S_{\text{conf}} = k \text{Log} \left[\frac{(N + n)!}{N! n!} \right]^2, \text{ où}$$

k est la constante de Boltzmann. L'énergie libre du cristal sera donc, dans ces conditions, donnée par :

$$F = E_p + n \Delta H_f - T(S_{\text{th}} + S_{\text{conf}}), \text{ où}$$

E_p est l'énergie interne du cristal parfait ;
 ΔH_f est l'énergie de formation d'une paire lacune anionique + lacune cationique ;
 S_{th} est l'entropie thermique ;

Les conditions d'équilibre exigeant que F soit minimale, on doit avoir

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_T = 0,$$

ce qui conduit à l'expression :

$$n = N \exp \left(- \frac{\Delta S_f}{2k} - \frac{\Delta H_f}{2kT} \right)$$

compte tenu du fait que $N \gg 1$ et $n \gg 1$. ΔS_f , entropie de formation, représente l'augmentation d'entropie due à la formation de chaque paire de défauts.

On peut, en suivant le même raisonnement, calculer la concentration des défauts dans d'autres cas (1) (2) (3).

En dehors des défauts thermiques, il faut tenir compte aussi de la présence de lacunes ou d'ions interstitiels dans un cristal, par suite du remplacement des ions de base par d'autres de valence différente. Ces ions hétérovalents, dans le cas des oxydes, peuvent correspondre à un métal M' différent du métal de base M ; il peut s'agir aussi du métal M lui-même dans le cas où il peut se présenter sous différents états de

valence. Ainsi, la neutralité électrique étant requise, le remplacement de deux ions M^{2+} par deux ions M^{3+} aura comme conséquence, soit la création d'une lacune cationique, $[M^{2+}]$, soit l'introduction d'un anion O_i^- en position interstitielle. L'exemple classique de lacunes cationiques est celui du protoxyde de fer, dont la composition est comprise entre $Fe_{0,88}O$ et $Fe_{0,95}O$, la composition stoechiométrique n'étant d'ailleurs jamais atteinte (4). Un exemple d'un oxyde ayant des anions interstitiels est précisément celui du bioxyde d'uranium, dans lequel la concentration d'ions O^- en position interstitielle peut être importante, la neutralité électrique étant conservée grâce à la présence dans le réseau d'ions U^{5+} ou U^{6+} .

En conclusion de ce rappel très sommaire des défauts ponctuels, il faut signaler que les premiers sont activés thermiquement, leur concentration augmentant exponentiellement avec la température, tandis que les seconds, les défauts de constitution, sont, dans une certaine mesure, indépendants de la température. Il faut aussi noter que ces défauts peuvent s'associer en formant ainsi des complexes tels que les bilacunes, les interstitiels dissociés, etc.

I. 2. LA DIFFUSION DANS LES OXYDES.

I. 2. 1. Mécanismes élémentaires de diffusion

Compte tenu des raisonnements précédents, il est facile de comprendre que les ions situés dans les positions normales du réseau d'un cristal ionique pourront, dans certaines conditions, quitter ces sites pour occuper ensuite une lacune ou une position interstitielle. Ce déplacement nécessite cependant une certaine énergie qui correspond au travail de déformation locale du réseau. En fait, les sites normaux correspondent à la valeur minimale de l'énergie de position de chaque ion, la variation de cette énergie en fonction de la position se faisant de la façon indiquée schématiquement dans la fig. 1. La différence

$$E_{\max} - E_{\min} = \Delta H_m$$

représente ainsi la barrière d'énergie qu'un ion doit surmonter pour passer par exemple de la position 1 à la position 2.

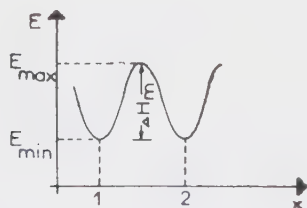


Fig. 1 — Variation de l'énergie d'un ion en fonction de sa position dans le réseau cristallin.

ΔH_m est l'énergie de migration. Le cas représenté par la fig. 2 correspond à un saut vers un site interstitiel i . La barrière d'énergie est aussi donnée par la différence $E_{\max} - E_{\min}$, mais dans la position i l'énergie de l'ion est supérieure à $E_{\min}$. La fréquence de sauts des défauts étant proportionnelle à

$$\exp(-\Delta H_m/kT),$$

on comprend aisément que cette fréquence sera d'autant plus grande que la barrière ΔH_m est faible.

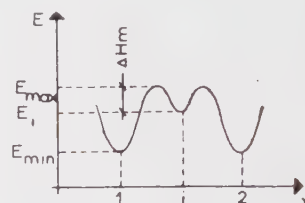


Fig. 2 — Variation de l'énergie d'un ion pouvant occuper une position interstitielle en fonction de sa position dans le réseau cristallin.

Ces sauts atomiques étant également possibles dans toutes les directions (dans le cas d'un milieu isotrope), nous ne pourrions observer aucun flux de matière dans un cristal à l'état d'équilibre.

Imaginons cependant que nous puissions juxtaposer deux cristaux A et B de façon qu'ils aient un plan commun PP' (fig. 3). Supposons encore que la con-

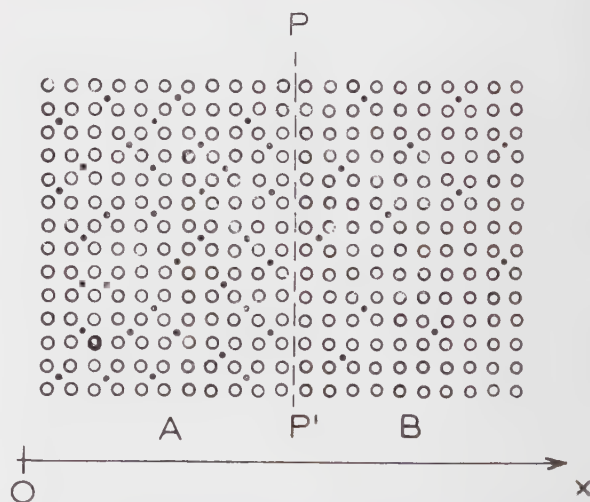


Fig. 3 — Accolement de deux cristaux n'ayant pas la même concentration de défauts (atomes interstitiels).

centration de défauts dans le cristal A (interstitiels par exemple) soit supérieure à celle du cristal B. Si nous considérons les sauts dans la direction Ox, il est facile de comprendre que le nombre de sauts vers la gauche doit être supérieur au nombre de sauts vers la

droite. Ainsi il y aura un flux de matière du cristal A vers le cristal B, ce flux étant contrôlé par les lois de FICK. Avant de parler de ces lois nous rappellerons, très rapidement, quels sont les principaux mécanismes élémentaires de diffusion. La figure 4 montre d'une

MÉCANISMES ÉLÉMENTAIRES DE DIFFUSION

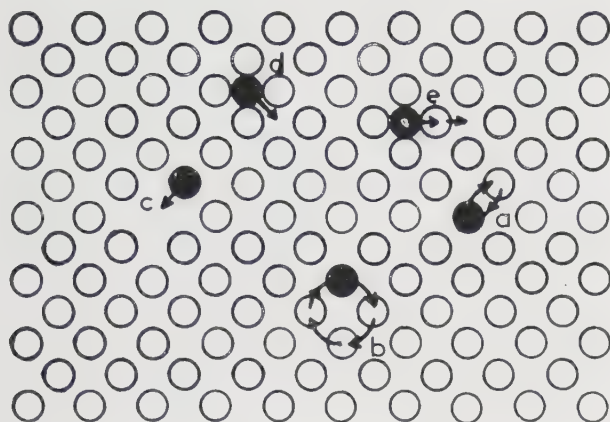


Fig. 4 — Les mécanismes élémentaires de diffusion.

façon schématique ces mécanismes. Nous ne ferons à ce propos que les remarques suivantes :

— Les mécanismes **a** et **b**, dits **d'échange simple et cyclique** respectivement ne conduisant pas à un flux de matière, le premier étant d'ailleurs peu probable à cause de l'importante énergie mise en jeu.

— Les mécanismes **lacunaire c**, **interstitiel direct d** et **interstitiel indirect e** sont admis en fait comme les responsables de la diffusion à l'échelle macroscopique. En ce qui concerne les mécanismes interstitiels, il convient de signaler qu'en général un ion en position interstitielle aura une barrière d'énergie plus faible à surmonter pour se déplacer, puisqu'elle est donnée par la différence $E_{\text{max}} - E_i$ indiquée dans la figura 2.

En conclusion, si nous avons fait appel aux défauts ponctuels existant dans un cristal pour expliquer la diffusion, rappelons qu'en réalité il y a d'autres possibilités de déplacement d'un ion, telles que la diffusion intergranulaire, la diffusion superficielle et les processus faisant intervenir les dislocations. Par exemple la diffusion intergranulaire a été proposée (5) et mise en évidence (6) dans le cas de l'auto-diffusion dans le bioxyde d'uranium. De même, dans certains composés ioniques, tels que le bromure d'argent (7) et les iodure et chlorure de potassium (8), une diffusion intergranulaire a été observée.

1. 2. 2. Les lois de FICK.

Nous avons vu plus haut que pour que se produise un flux de matière dans un sens donné, il faut qu'il existe un gradient de concentration dans cette direction. (En réalité on devrait parler de gradient de po-

tentiel chimique, mais nous y reviendrons dans le chapitre III). Ainsi, d'une façon générale, on a pour expression de ce flux

$$\vec{J} = - D \text{ grad } C.$$

Cette équation, qui traduit la 1ère loi de FICK, se simplifie si on considère le cas d'une diffusion unidirectionnelle. Nous aurons donc

$$J = - D \frac{\partial C}{\partial x},$$

où J représente le flux de matière, suivant la direction x .

D est le coefficient de diffusion exprimé en

$\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ et $\frac{\partial C}{\partial x}$ le gradient de concentration. Cette

équation n'est employé que dans des cas très particuliers, puisqu'elle correspond à la diffusion en régime permanent. En général une autre équation s'applique, qui tient compte des variations du gradient de concentration en fonction du temps. Elle se déduit facilement de la première équation et de considérations de conservation de la matière. Cette équation s'écrit, dans le cas de la diffusion unidirectionnelle,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad \text{ou bien}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

si D est indépendant de la concentration, ce qui n'est pas toujours le cas. C'est la 2ème équation de FICK.

1. 2. 3. Action d'un champ électrique

Nous avons vu ci-dessus que pour qu'un ion puisse quitter sa position, il doit franchir une barrière de potentiel. Considérons maintenant le cas où un champ électrique extérieur est appliqué au cristal. Soit, par exemple, $+q$ la charge d'un ion et E le champ électrique local auquel il est soumis. Si cet ion se déplace dans le sens du champ, son enthalpie sera accrue du travail réalisé par la force d'origine électrique ; s'il se déplace dans le sens inverse cette enthalpie sera au contraire diminuée. Tout se passe donc comme si le champ électrique provoquait une diminution de la barrière de potentiel qui s'oppose au mouvement dans le sens du champ. Cette barrière devient

$$\Delta H_m = \frac{Edq}{2},$$

d étant la distance entre deux positions stables. Par

contre, la barrière de potentiel qui s'oppose au mouvement dans le sens opposé au champ devient :

$$\Delta H_m + \frac{Edq}{2}$$

On conçoit aisément que, dans ces conditions, il y aura un flux de matière dans le sens du champ électrique, même en l'absence d'un gradient de concentration chimique.

Il est évident qu'un ion de charge $-q$ se déplacerait dans le sens contraire à celui du champ appliqué.

1. 3. CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DES OXYDES

Relation de NERNST - EINSTEIN

1. 3. 1. La conductibilité électrique

La nature des liaisons oxygène-métal confère aux oxydes une conductibilité électrique en général de nature électronique. Ils peuvent cependant se comporter, soit comme des conducteurs métalliques, soit comme des semiconducteurs. En tant que semiconducteurs, parfois leur comportement ne s'explique pas par la théorie classique des bandes qui prévoit une variation de la conductibilité électrique en fonction de la température de la forme :

$$\sigma = A \exp \left(- \frac{E}{kT} \right), \text{ où}$$

σ est la conductivité électrique,

A est une constante,

E est la moitié de la différence entre le niveau inférieur d'énergie de la bande de conduction et le niveau supérieur de la bande de valence,

k est la constante de BOLTZMANN et

T est la température absolue.

Ainsi, dans nombre de cas, on trouve une variation de σ obéissant à la loi :

$$\sigma = \frac{B}{T} \exp \left(- \frac{E}{kT} \right)$$

où B est une constante. C'est donc le produit σT qui est activé thermiquement, cela s'expliquant par la théorie des "petits polarons" proposée par NAGAEV (9).

Remarquons aussi que la conductivité électrique des oxydes est largement influencée par la présence d'impuretés par suite de la création ou de la disparition de porteurs de charge (électrons et trous électroniques). De la même façon, les variations de l'écart à la stoechiométrie avec l'atmosphère peuvent entraîner d'importantes modifications dans la structure électronique.

1. 3. 2. Le transport ionique

Bien que la conductibilité des oxydes soit en gé-

néral essentiellement électronique, une participation des ions dans cette conductibilité n'est cependant pas exclue. Ainsi, DESMARESCAUX et LACOMBE montrent dans le cas du protoxyde de fer que ce transport ionique n'est pas négligeable et ils ont même mesuré le nombre de transport correspondant (10). Des résultats analogues furent obtenus sur les solutions solides FeO/MnO (11), sur MnO pur (12), et sur Cu_2O (13).

Un exemple d'un oxyde dont la conductibilité est purement ionique est celui de la zircone, ZrO_2 , qui a fait l'objet de plusieurs travaux (14), (15).

L'intérêt de l'étude de ce transport ionique dans les oxydes est évident. En effet, c'est la diffusion des ions à travers les couches d'oxyde associée à la présence d'un champ électrique, qui gouverne le plus souvent le phénomène d'oxydation des métaux. Ainsi, l'application d'un champ électrique extérieur à travers une couche d'oxyde en formation peut ralentir ou même arrêter complètement l'oxydation d'un métal comme il a été montré d'ailleurs dans le cas du fer (16), du zinc (17) et du silicium (18).

1. 3. 3. Relation de NERNST - EINSTEIN

Entre la conductivité ionique d'une substance et la mobilité des ions a été établie une relation appelée équation de NERNST - EINSTEIN :

$$D_i = u_i kT$$

u_i étant la mobilité de l'espèce i , définie comme la vitesse acquise par l'ion i sous l'action d'une force unitée. Cette équation peut s'écrire aussi sous la forme

$$D_i = \frac{t_i \sigma kT}{n_i e^2 z^2}, \text{ où l'on a :}$$

t_i le nombre de transport de l'espèce i ,

σ la conductivité électrique totale,

n_i la concentration,

e la charge de l'électron,

z la valence de l'ion i .

Ainsi, la connaissance du nombre de transport des espèces diffusantes et de la conductivité électrique permet la détermination des coefficients de diffusion correspondants. Si la mesure de la conductivité électrique peut être réalisée par des méthodes classiques dans le cas des oxydes, la détermination des nombres de transport n'est pas toujours aisée et l'utilisation de techniques telles que celles employées dans l'étude des halogénures (19), (20), est en général impossible. La difficulté majeure provient du fait que ces nombres de transport sont, le plus souvent, extrêmement faibles, leur valeur étant en général inférieure à 10^{-3} , même pour des températures relativement élevées. Les expériences peuvent encore être perturbées par des phénomènes parasites, tels que l'oxydation des électrodes, l'instabilité de l'oxyde, les difficultés dans l'obtention d'un contact électrique bien régulier entre électrodes et échantillon, etc. La mesure de la force électromo-

trice de couples du type $\text{MO}_x/\text{MO}_{x+\varepsilon}$ avec ε petit devrait aussi permettre la détermination des nombres de transport. Cela s'avère aussi très difficile par suite de la faible valeur de la f.e.m. à mesurer qui serait de l'ordre de quelques microvolts ou même de quelques dixièmes de microvolt.

L'équation de NERNST-EINSTEIN permet de déterminer les coefficients de diffusion si le nombre de transport et la conductivité électrique sont connus. Cela suppose cependant que le mécanisme de diffusion soit connu, puisqu'en fait il faut aussi tenir compte du facteur de corrélation. Ainsi, dans certains cas, cette équation pourra permettre le calcul du facteur de corrélation et donc la détermination de la nature des défauts présents dans le réseau. Dans ces conditions, le coefficient de diffusion devra être, bien entendu, déterminé par d'autres méthodes. Dans le cas où l'emploi d'un radioraceur est possible, on peut toutefois déterminer simultanément D et σ s'il n'y a qu'une espèce d'ions qui diffusent (21).

I. 4. CAS DES BIOXYDES D'URANIUM ET DE TITANE

I. 4. 1. Bioxyde d'uranium — UO_2

Structure cristalline — La structure du bioxyde d'uranium est cubique, l'arrangement atomique étant celui de la fluorine. La figure 5 montre la distribution

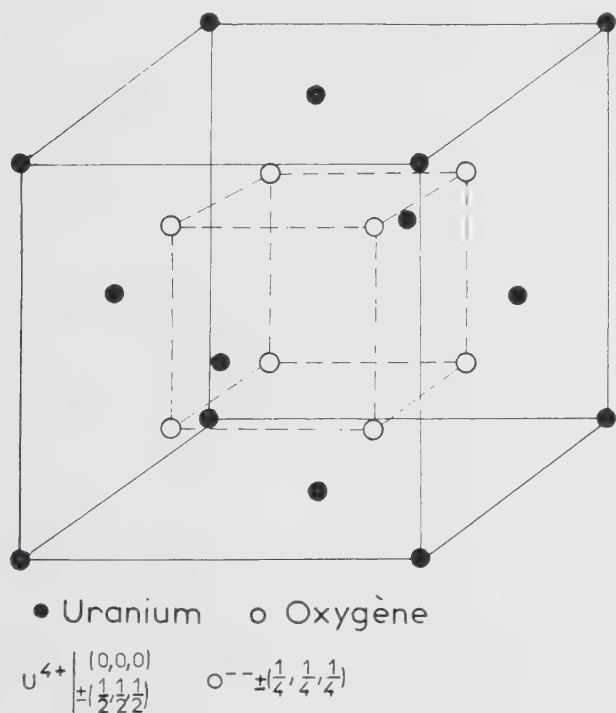


Fig. 5 — Maille élémentaire du bioxyde d'uranium.

des ions dans la maille élémentaire. Cette structure fut déterminée par GOLDSCHMIDT et THOMASSEN

en 1923 et plusieurs auteurs l'ont confirmée. Les valeurs du paramètre cristallin données dans la littérature sont voisines de 5,470 Å. Nos propres mesures ont donné 5,469 Å.

En dehors de l'existence de sites interstitiels comparables à ceux existant dans la fluorine, l'oxyde d'uranium UO_2 se distingue en outre par la possibilité pour l'ion uranium d'exister à un état de valence supérieure à +4.

Il en résulte qu'un nombre important d'atomes supplémentaires d'oxygène peuvent être logés dans le réseau, l'oxyde pouvant ainsi présenter de forts écarts à la stoechiométrie. En effet, son domaine d'existence, à des températures élevées, s'étend depuis $\text{UO}_{2,00}$ jusqu'à $\text{UO}_{2,25}$ (U_4O_9). Bien qu'il existe des sites interstitiels capables de loger les ions O^{2-} supplémentaires, la présence de ces interstitiels entraîne, comme l'ont montré WILLIS et al. (22), le déplacement de certains ions des positions normales du réseau. Ainsi, d'après l'étude par diffraction de neutrons, ces auteurs proposèrent la formule



pour un oxyde dont la composition globale est donnée par $\text{UO}_{2,12}$. Dans la formule ci-dessus, O représente un ion oxygène dans une position normale, O' et O'' des ions dans des positions interstitielles dont les coordonnées dans la maille cristalline sont respectivement $(0,5, v, v)$ et (w, w, w) avec $v = 0,38 \pm 0,01$ et $w = 0,41 \pm 0,01$, l'origine étant prise sur un atome d'uranium. Fig. 5A.

"SITES INTERSTITIELS OCCUPÉS PAR L'OXYGÈNE DANS UO_{2+x} (d'après WILLIS)

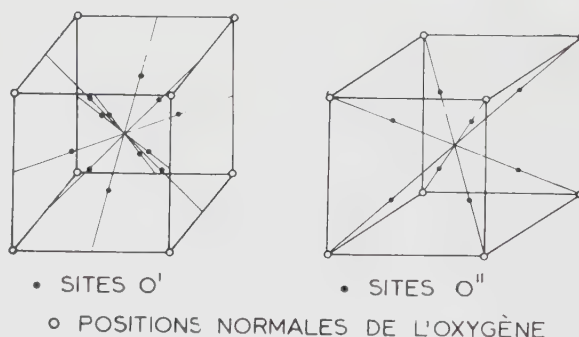


Fig. 5 A — Positions interstitielles occupées par l'oxygène dans le bioxyde d'uranium surstoechiométrique.

Malgré la présence des interstitiels, le paramètre cristallin diminue depuis la valeur 5,470 Å pour $\text{UO}_{2,00}$ à 5,444 Å pour U_4O_9 . Cette diminution peut s'expliquer d'une part par la présence de lacunes anioniques et d'autre part par l'existence dans le réseau de l'ion U^{5+} dont le rayon est plus faible que celui de l'ion U^{4+} .

Les mesures de paramètre de l'oxyde non-stoechio-

obtenu avec une section plus faible, nous avons en général préféré les disques de 5 mm de diamètre.

II. 2. BIOXYDE D'URANIUM NON-STOECHIOMÉTRIQUE.

II. 2. 1. Préparation

Afin de pouvoir déterminer la composition globale de l'oxyde dans les différents plans entre l'anode et la cathode après nos expériences d'électrolyse par des mesures de microdureté, nous fumes amené à préparer des échantillons ayant différents écarts à la stoechiométrie.

Les échantillons surstoechiométriques sont obtenus à partir de l'oxyde stoechiométrique par oxydation ménagée sous faible pression d'oxygène. Cette pression est réalisée par le mélange d'argon et d'oxygène, la teneur de celui-ci étant comprise entre 1 et 5%. Le mélange est obtenu par l'intermédiaire du dispositif schématisé dans la fig. 9 lequel, en dépit de sa

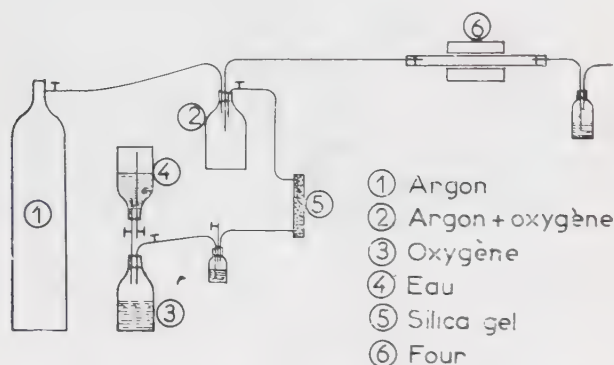


Fig. 9 — Représentation schématique du dispositif d'oxydation ménagée de UO_2 .

simplicité, s'est montré capable de donner des résultats satisfaisants. Le goutte-à-goutte contrôlé de l'eau dans le ballon (3) permet d'obtenir un débit suffisamment faible d'oxygène qui se mélange à l'argon dans le ballon (2).

Chaque opération est réalisée de la façon suivante: l'échantillon est placé dans un four à la température ambiante. Après circulation d'argon pour éliminer l'air présent dans l'atmosphère, le four est mis en marche et on attend que la température atteigne 1200°C . Une oxydation à température plus faible risquerait d'entraîner la formation d' U_3O_8 avec la désagrégation de l'échantillon (37).

Une fois atteinte la température voulue, l'argon est remplacé par le mélange oxydant pendant une durée plus ou moins longue selon l'écart à la stoechiométrie désiré. Cette durée est en général de quelques dizaines de minutes à 2 ou 3 heures. Malheureusement, il nous était impossible, à priori, de déterminer la composition des échantillons. Après ce traitement d'oxydation, nous faisons circuler à nouveau dans le four, l'argon pur, la température étant maintenue encore quelques heures afin de permettre l'homogénéisation de l'échantillon.

II. 2. 2. Analyses

L'oxyde ainsi préparé est refroidi sous argon et la prise de poids permet de connaître l'écart à la stoechiométrie. Un contrôle de la composition est fait aussi sur certains échantillons oxydés par analyse chimique, par oxydation sous air en U_3O_8 ou par réduction sous hydrogène. L'analyse chimique consiste à déterminer, par polarographie, la teneur de l'échantillon en U^{6+} (*) (36). Les déterminations de l'écart à la stoechiométrie par oxydation sous air sont réalisées à environ 900°C . Cependant, la phase U_3O_8 pouvant être sous-stoechiométrique au-dessus de 600°C (37), chaque essai est terminé par un maintien de l'oxyde obtenu durant quelques heures à cette dernière température, le refroidissement se faisant ensuite dans le four.

Le poids des échantillons étant en général faible ($\sim 1\text{g}$), pour diminuer les erreurs de pesée, nous avons, à partir d'un tube de quartz de 5 mm de diamètre, construit des nacelles ayant des parois très minces, leur poids étant en général inférieur à 1 g. Dans le cas de la réaction sous hydrogène, l'oxyde restant compact, les échantillons pouvaient être pesés directement avant et après le traitement.

Les trois méthodes employées, appliquées à un même échantillon, donnent pratiquement le même résultat, à 0,005 près sur x dans la formule UO_{2-x} .

L'oxyde ainsi préparé présente un aspect micrographique bien caractéristique, avec des plaquettes d' U_3O_8 , précipitées dans la matrice d' UO_2 en structure de WIDMANSTATTEN pour de faibles écarts à la stoechiométrie. Cette précipitation se fait selon les plans [111] de l'oxyde de base (39). Les micrographies des figures 10 et 11 montrent deux exemples correspondant aux compositions $\text{UO}_{2,070}$ et $\text{UO}_{2,167}$ respectivement.

II. 2. 3. Microdureté

Comme nous l'avons déjà dit, le but essentiel de la préparation de l'oxyde surstoechiométrique est d'établir une courbe reliant la microdureté à la composition globale de l'oxyde ou, en outre, à l'écart à la stoechiométrie existant à haute température. Cette courbe construite, il nous serait possible de déterminer le gradient de concentration en oxygène créé par l'électrolyse entre l'anode et la cathode, comme nous le verrons au chapitre III.

Le refroidissement de l'oxyde surstoechiométrique entraînant l'apparition de la phase U_3O_8 , celle-ci durcit la matrice, ce durcissement étant d'autant plus important que la proportion d' U_3O_8 est élevée, c'est à dire que l'écart à la stoechiométrie est plus élevé à haute température. Signalons que des mesures de microdureté de l'oxyde surstoechiométrique ont été réalisées par SCHANER (36), mais sur des échantillons

(*) À ce propos, nous tenons à remercier M. BRAUN, du Centre d'Études Nucléaires de Grenoble qui a bien voulu nous faire ces déterminations.

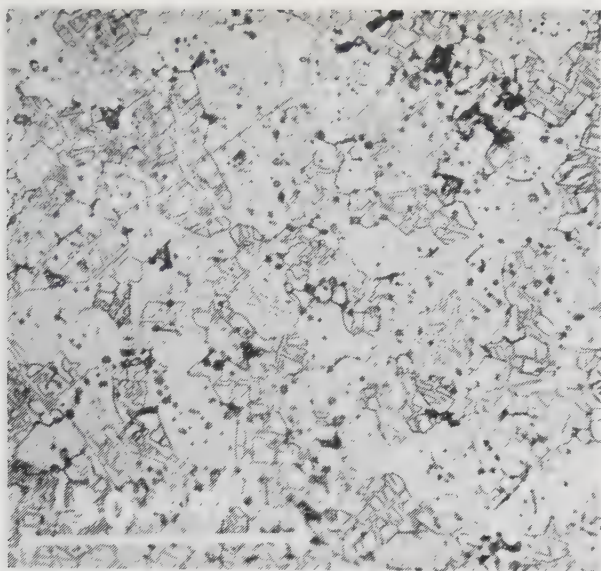


Fig. 10 — Structure micrographique de $\text{UO}_{2.07}$ refroidi lentement, après attaque par la solution $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4$ (9:1).

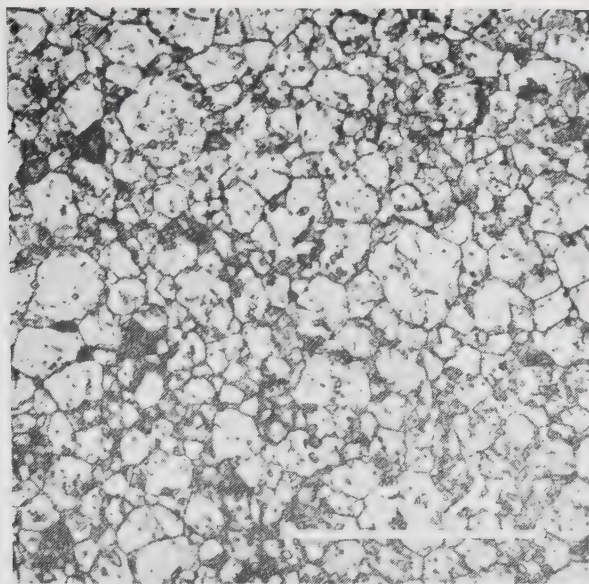


Fig. 11 — Structure micrographique de $\text{UO}_{2.167}$ refroidi lentement, après attaque par la solution $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4$ (9:1).

trempés à des vitesses suffisamment élevées pour éviter la diffusion de l'oxygène et la précipitation de phase U_4O_9 qui en résulte.

Pour que les mesures de microdureté effectuées sur des échantillons biphasés puissent servir aux mesures de gradient en oxygène des pastilles soumises à l'électrolyse, il est nécessaire que la vitesse de refroidissement des pastilles servant aux mesures de microdureté et celle des pastilles électrolysées soit rigoureusement identique. C'est pourquoi les mesures de

microdureté furent réalisées sur des pastilles d'oxyde recuites dans le domaine monophasé et refroidies dans la même installation que celle servant aux expériences d'électrolyse.

Le traitement de recuit consistait en un chauffage dans le domaine de UO_{2+x} monophasé durant 1 heure et refroidissement à la même vitesse subie par les échantillons d'oxyde après électrolyse (fig. 12).

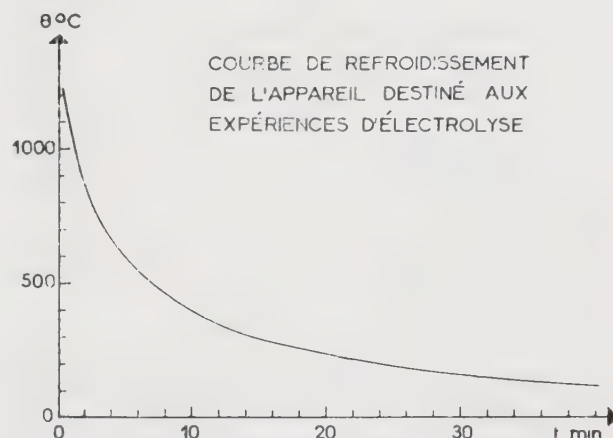


Fig. 12 — Courbe de refroidissement de l'échantillon d'oxyde dans l'appareil d'électrolyse.

Les échantillons ainsi préparés sont enrobés et polis au diamant. Le polissage à l'alumine en général arrondit le bord des pores augmentant ainsi leur taille.

Bien que les échantillons ne soient pas totalement densifiés, il est possible de choisir des plages suffisamment grandes ne présentant pratiquement qu'une faible microporosité, même aux forts grossissements. Les mesures ainsi réalisées sont bien reproductibles, à condition, bien entendu, que la charge employée ne soit pas trop élevée à cause de la fragilité de l'oxyde. Nous avons utilisé un microduromètre REICHERT avec pénétrateur pyramidal de section carrée, la charge appliquée étant de 45 g. Pour chaque composition, afin de réduire au minimum les erreurs dues aux éventuelles hétérogénéités de l'échantillon, nous réalisons un minimum de 50 empreintes en prenant toujours les précautions habituelles. Les résultats obtenus ont été portés sur la fig. 13. Nous nous sommes limité à des compositions ayant le rapport O/U < 2,15. Dans nos expériences d'électrolyse cette valeur n'est dépassée que dans des conditions spéciales comme nous verrons au chapitre III.

II. 3. CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE

II. 3. 1. Mesures

L'application de l'équation de NERNST-EINSTEIN exigeant la connaissance de la conductivité électrique de l'oxyde, nous avons été amené à réaliser des mesures de cette quantité. Les travaux concernant la conductibilité électrique du bioxyde d'uranium sont très nombreux et nous ne citerons ici que les princi-

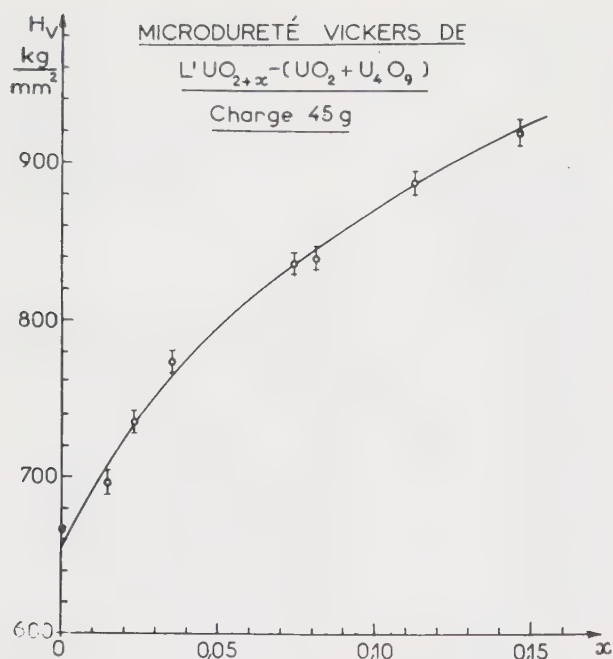


Fig. 13 — Variation de la microdureté VICKERS du mélange des phases $UO_2 + U_4O_9$ en fonction de l'écart à la stoechiométrie existant à haute température.

paux (40), (41), (42), (43)... Des divergences plus ou moins importantes existant entre les résultats des différents auteurs, il nous a paru nécessaire de réaliser nos propres mesures. Ces divergences peuvent être dues à une mauvaise définition de l'écart à la stoechiométrie, aux impuretés présentes, aux conditions de frittage, etc. La taille des grains joue aussi un rôle important comme l'a montré WOLFE (44).

Ces mesures ont été réalisées sur des échantillons cylindriques de 5 mm de diamètre et de 8 à 10 mm de longueur. L'installation utilisée est celle destinée aux expériences d'électrolyse et que nous décrirons au prochain chapitre. Les échantillons sont placés entre deux électrodes en platine et soumis à une pression capable de garantir un bon contact électrique. D'après la reproductibilité des résultats et l'alignement des points expérimentaux, il nous semble que cette condition était satisfaite.

Les mesures sont faites à l'aide d'un pont de précision, en montage THOMSON ou WHEATSTONE selon l'ordre de grandeur de la résistance à mesurer. Étant donné l'asymétrie du montage du point de vue thermique, on observait parfois une différence de potentiel de quelques dixièmes de millivolt aux bornes de la résistance à mesurer. Un calcul simple a montré qu'on pouvait même dans ces conditions connaître la valeur exacte de la résistance mesurée en inversant le branchement du système vis-à-vis du pont. La vraie

valeur de la résistance est donnée par la moyenne des deux déterminations. (*)

II. 3. 2. Résultats expérimentaux

Comme nous l'avons signalé dans le chapitre I, dans les oxydes semiconducteurs les propriétés électriques ne s'expliquent pas toujours par la théorie classique des bandes telle qu'elle fut conçue pour les éléments semiconducteurs (Si, Ge). Cela signifie que la conductibilité électronique n'est pas attribuable aux électrons qui, activés thermiquement, passent d'une bande d'énergie pleine à une autre où les différents niveaux d'énergie ne sont pas complètement remplis. Dans le cas présent c'est la théorie de conduction par "petits polarons" qui, semble-t-il, explique le mieux les résultats expérimentaux: la conductibilité électrique est supposée être due aux sauts de trous électroniques d'un ion du type $M^{+(n+1)}$ à un autre M^{+n} . L'équation donnant la conductivité σ en fonction de la température est assez compliquée et plusieurs paramètres y interviennent (9). Cependant, après certaines simplifications faites, on peut écrire tout simplement

$$\sigma \propto \frac{1}{T} e^{E/KT}$$

l'énergie d'activation E étant associée à la mobilité des porteurs de charge plutôt qu'à leur production. Cette théorie a été appliquée avec succès dans le cas des oxydes des métaux de transition tels que MnO et NiO , dopés au lithium (45). La fig. 14a représente en coordonnées semilogarithmiques l'ensemble de nos résultats concernant les différentes compositions étudiées. En ordonnées nous avons porté $\log(\sigma T)$ et en abscisses l'inverse de la température absolue. Dans le cas de l'oxyde "stoechiométrique", (fig. 14b), on remarque une discontinuité vers $900^\circ C$ ce qui pourrait correspondre au passage au domaine de "conductibilité intrinsèque". (**). WOLFE (44) avait trouvé aussi une discontinuité vers $800^\circ C$, l'hypothèse d'une conductibilité intrinsèque étant renforcée par l'observation d'une diminution du pouvoir thermoélectrique signalée par ce même auteur.

Les énergies d'activation que nous avons trouvées sont de 0,34 eV et 0,22 eV, ces valeurs correspondant aux domaines de haute et basse température respectivement. La valeur 0,22 eV est en accord assez raison-

(*) En fait, il faudrait ajouter à cette moyenne un terme correctif qui dépend de la valeur de la force électromotrice existant aux bornes de l'échantillon. Ce terme s'est montré toujours négligeable.

(**) Nous rappelons ici que l'on appelle domaine de conductivité intrinsèque l'intervalle de température à l'intérieur duquel les propriétés électriques d'un semi-conducteur ne sont pas influencées d'une façon notable par les impuretés. Par opposition, le domaine extrinsèque est celui dans lequel la conductibilité électrique dépend essentiellement des teneurs en impuretés.

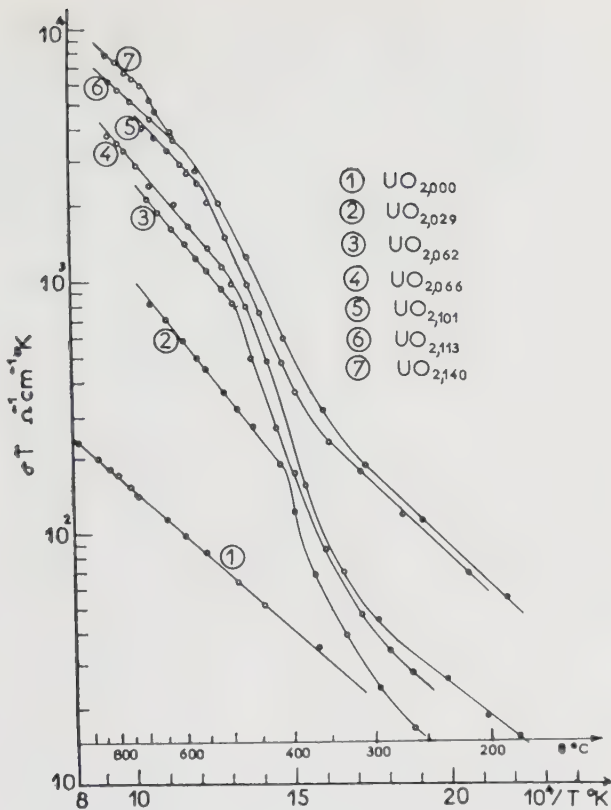


Fig. 14 a — Variations de la conductivité électrique dans UO_{2+x} en fonction de la température et de l'écart à la stoechiométrie.

dit, plusieurs facteurs doivent intervenir, les résultats étant en général plus ou moins dispersés.

Dans la fig. 15 nous donnons, à titre de comparaison, nos résultats à 1000°K, correspondant à différentes compositions et ceux calculés à partir de l'équation établie par ARONSON et col (42). Nos valeurs sont nettement inférieures à celles de ces auteurs.

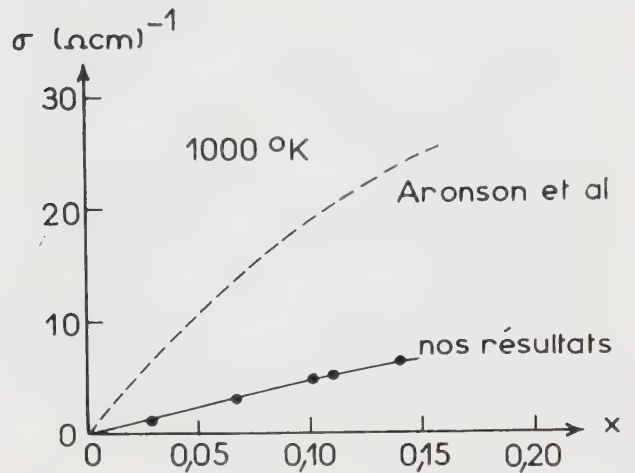


Fig. 15 — Comparaison des mesures de conductivité électrique d'ARONSON et al à 1000°K avec nos mesures.

Il faut noter cependant que les teneurs en impuretés ne sont pas les mêmes, des différences remarquables existant en particulier pour les teneur en aluminium, fer et silicium. De plus, l'oxyde étudié par ces auteurs a une compacité légèrement supérieure à celle de notre oxyde et une taille de grains de 60 μm contre 10 à 12 μm dans notre cas. Il est difficile de chiffrer le rôle de ces différents facteurs, mais en tout cas, la meilleure compacité et la plus grande taille des grains contribuent à l'augmentation de la conductivité.

II. 3. 3. Limite des phases $\text{UO}_{2+x}/\text{UO}_2 + \text{U}_4\text{O}_{11}$.

Comme on peut le voir sur les courbes (2) à (7) de la fig. 14, une discontinuité très marquée apparaît dans les courbes de conductivité de l'oxyde surstoechiométrique en fonction de la température. On remarque aussi que cette discontinuité se produit à une température d'autant plus basse que l'écart à la stoechiométrie est faible. En réalité cette importante augmentation de la résistivité correspond au passage du domaine monophasé au domaine biphasé $\text{UO}_2 + \text{U}_4\text{O}_{11}$. Ainsi, cette anomalie peut permettre la détermination de la limite des régions mono et biphasée et en réalité cela a été fait par ARONSON et col (42). WILLARDSON et al (41) ont aussi construit ce diagramme en étudiant les propriétés électriques de l'oxyde UO_{2+x} . Nous avons cependant essayé de refaire cette détermination d'une part parce que le diagramme établi par ces derniers auteurs cités diffère considérablement de ceux déterminés par d'autres méthodes et d'autre part parce que les résultats d'ARONSON se limitent au domaine de composition $\text{UO}_{2,15}$ à $\text{UO}_{2,25}$. Dans notre cas, nous nous sommes limité au domaine

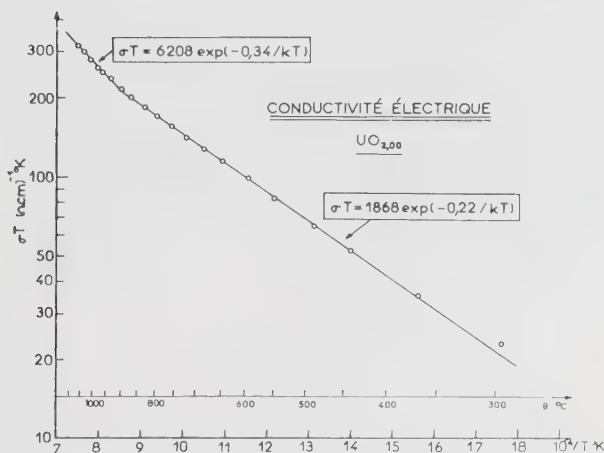


Fig. 14 b — Variation de la conductivité électrique de l'oxyde stoechiométrique $\text{UO}_{2,00}$ en fonction de la température.

nable avec le résultat de WOLFE (0,20 eV) mais est nettement inférieure à la valeur donnée par ARONSON et al (0,30 eV) (42).

En ce qui concerne l'oxyde non stoechiométrique, les énergies d'activation trouvées sont du même ordre que celles déterminées par ARONSON et ses collaborateurs (0,30 eV). La comparaison des valeurs trouvées pour σ et celles données par d'autres auteurs est assez délicate. En effet, comme nous l'avons déjà

$\text{LO}_2 - \text{UO}_{2,15}$. En effet, pour des écarts plus importants à la stoechiométrie, l'obtention d'un nombre de points suffisants pour bien définir la partie linéaire avant la discontinuité exige que l'échantillon soit porté à des températures relativement élevées, où la résistance devient très faible. Les déterminations exigeraient alors l'utilisation d'autres méthodes telles que celle de VAN DEN PAUW (46) ou la méthode classique des quatre points. La fig. 16 donne nos résultats.

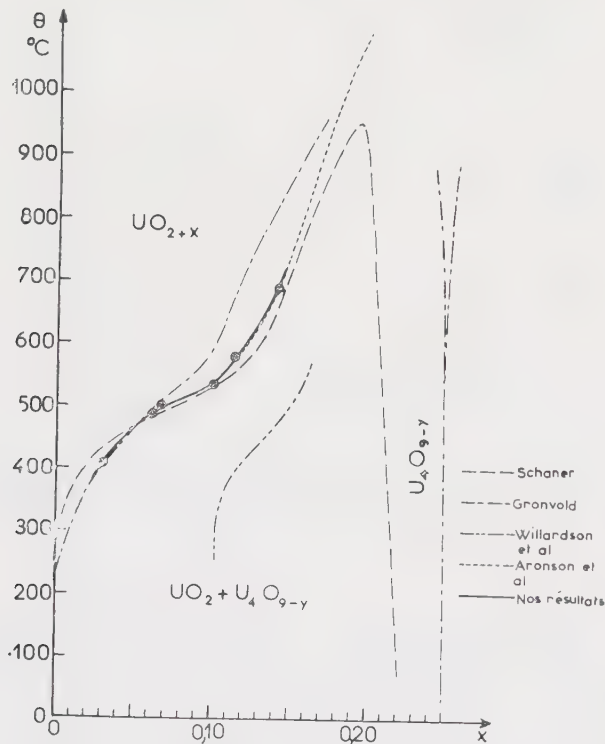


Fig. 16 — Limites des domaines $\text{UO}_{2+x} / \text{UO}_2 + \text{U}_4\text{O}_{9-y}$.

tats, ceux des auteurs cités ci-dessus, aussi bien que les résultats obtenus par d'autres méthodes (36), (47), (41), (42).

On peut remarquer que la courbe correspondant à nos résultats coïncide sensiblement avec celle obtenue par ARONSON et al (42) entre 600° et 700° C et se trouve dans son prolongement aux plus basses températures.

II. 4. BIOXYDE DE TITANE — TiO_2

II. 4. 1. Préparation

L'oxyde étudié est un oxyde de pureté commerciale, obtenu directement par le traitement des minerais

de titane. Ainsi, il contient comme impureté du silicium et de l'aluminium dont les teneurs sont données dans le tableau ci-dessous. En ce qui concerne les autres impuretés métalliques présentes, on n'a décelé que des traces. (*).

L'oxyde de départ est une poudre blanche et l'analyse aux rayons X a montré qu'il s'agit de la forme allotropique dite anatase, de structure tétragonale (fig. 17 a). Cette variété, par chauffage, se transforme en rutile, la densité de celui-ci étant bien supérieure à celle de l'anatase. Il y a donc une réduction de volume pendant la transformation. Ainsi, pour qu'on puisse obtenir une meilleure compacité lors du frittage, l'oxyde est préalablement converti en rutile par traitement de quelques heures, sous air, à environ 1000° C. La transformation est irréversible et présente, semble-t-il, une certaine inertie. Ainsi, un traitement à 900° C pendant 3 heures conduit à un mélange des deux formes (fig. 17 b), la transformation devenant complète pour des temps plus longs. En réalité plusieurs facteurs, tels que la méthode de préparation de l'anatase, la teneur en impuretés, etc... doivent jouer sur la stabilité de celui-ci (48), (49). La figure 17 c montre un diagramme correspondant au rutile.

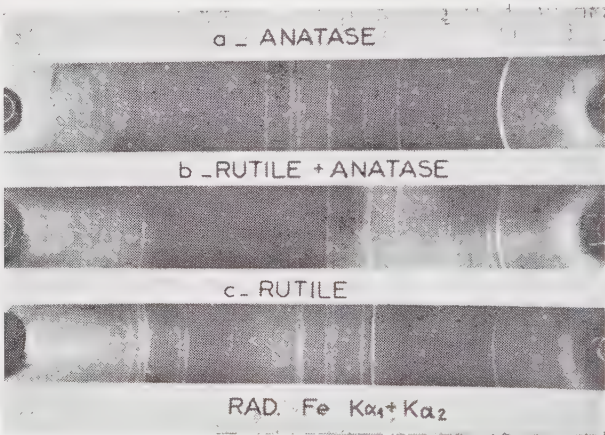


Fig. 17 — Diagrammes DEBYE - SCHERRER des oxydes de titane

- a — anatase
- b — anatase + rutile
- c — rutile

L'oxyde ainsi obtenu est ensuite soumis au traitement de frittage dans le but d'obtenir des échantillons compacts permettant la réalisation des expériences d'électrolyse.

Al	Si	Cu	Fe, Pb, Mg.	Zn, Sn, Mn.	Nb
0,25 %	0,21 %	< 0,0025 %	traces	non détecté	traces infimes

(*) Nous remercions ici M. P. GUIRALDENQ qui a bien voulu réaliser ces analyses au Centre de Recherches de C. A. F. L.

Nous avons d'abord essayé la préparation de ces échantillons par frittage sous air et sous argon de pastilles précomprimées sous une charge de quelques tonnes/cm² (2 à 6). Les résultats n'ont pas été satisfaisants, la densité des frittés étant inférieure à 85% de la densité théorique, même pour des durées de traitement de plusieurs jours à 1 200° C. Aussi avons-nous essayé le frittage sous pression, en four à haute fréquence tel qu'il était utilisé pour la préparation des solutions solides FeO/MnO (11). La méthode présente un inconvénient: l'utilisation d'un moule métallique entraîne une contamination.

Pour réaliser ce frittage, nous avons employé des moules cylindriques en fer de diamètre intérieur 10 mm. La poudre, placée dans le moule, est précomprimée sous une charge de 2 t/cm². Le chauffage pendant l'opération de frittage qui dure 1 h 30 min se fait par induction, la température étant d'environ 1 000° C. La charge appliquée à l'échantillon au moyen de deux poussoirs en alumine frittée, est de 220 kg/cm². La fig. 18 montre schématiquement le montage destiné à la réalisation de ce frittage.

Après frittage, les échantillons sont meulés, leur diamètre étant réduit à quelque 6 mm afin d'éliminer la couche contaminée par le moule en fer. Le frittage étant fait sous vide, l'oxyde obtenu est sous-stoechiométrique, de couleur noire, sa densité étant très élevée. Cependant, de meilleurs résultats peuvent encore être obtenus en partant d'un oxyde déjà sous-stoechiométrique. Celui-ci peut facilement être préparé

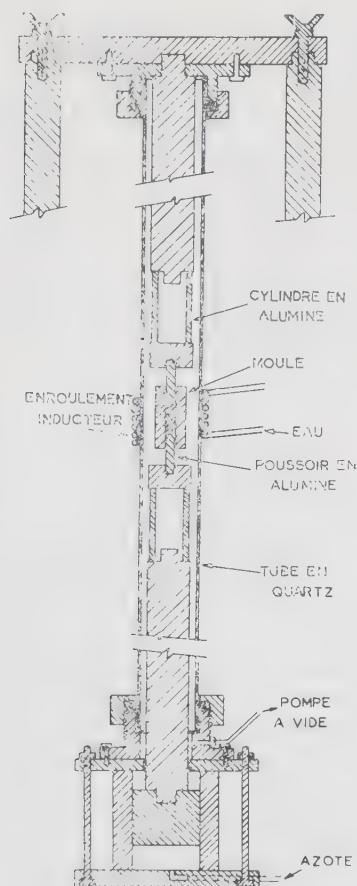


Fig. 18 — Schéma de l'installation de frittage.

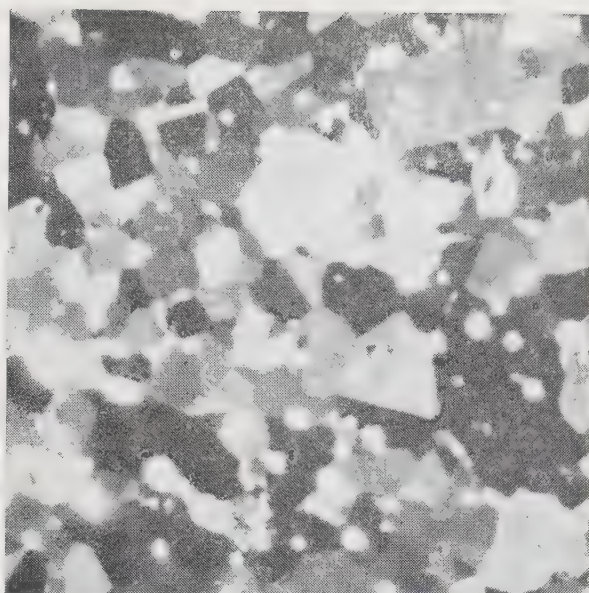


Fig. 19 — Structure micrographique du rutile fritté (Examen en lumière polarisée).

par un recuit sous vide ou sous argon à 1000° C pendant quelques heures. Le mécanisme du frittage sous charge étant en général d'interprétation difficile (50), le rôle de l'écart à la stoechiométrie sur la cinétique de frittage ne peut être expliqué avec certitude. Cependant, la présence de lacunes anioniques (dont nous parlerons plus loin) peut rendre la diffusion plus facile, ce qui permettrait une élimination de pores plus rapide. En outre, l'oxyde sous-stoechiométrique est nettement plus plastique que l'oxyde stoechiométrique (51) ce qui peut aussi favoriser le frittage.

Afin d'améliorer encore la compacité de cet oxyde, les échantillons subissent un recuit d'une quarantaine d'heures à 1 100° C, sous argon. Après ce traitement leur porosité est pratiquement nulle. La figure 19 est une micrographie prise en L.P. correspondant à cet état, le polissage final de la section étant fait au diamant (2 μ m).

Nous avons dit plus haut qu'une contamination par le moule était possible et qu'après frittage sous pression une couche d'environ 2 mm était enlevée à chaque échantillon. Un contrôle de l'efficacité de cette opération est fait sur certains échantillons. En effet, la présence des ions Fe³⁺ dans le réseau du TiO₂ même dans des proportions extrêmement faibles donne à celui-ci, à l'état stoechiométrique, une coloration rouge d'autant plus foncée que la teneur en Fe est élevée (52). Ainsi, un recuit sous air ou sous oxygène à 900° C permet de vérifier que la couche contaminée était bien enlevée.

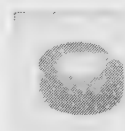


Fig. 20 — Pastille de rutile recuite à 1 200° C sans abrasion de la couche corticale initialement contaminée par le fer.

En revanche la figure 20 montre une pastille qui a été traité à 1200°C sous air, pendant 20 heures, sans élimination de la couche corticale. On y voit nettement la zone de contamination par le fer après ce traitement.

II. 4. 2. Écart à la stoechiométrie. Variation du paramètre cristallin.

On sait que le bioxyde de titane chauffé sous une atmosphère réductrice perd de l'oxygène en devenant ainsi un semi-conducteur du type *n* dont la formule est TiO_{2-x} . Simultanément il y a une évolution continue de coloration qui passe du jaune clair au gris puis au bleu et enfin au noir avec l'accroissement de l'écart à la stoechiométrie.

II. 4. 2. 1. Oxyde initial.

Celui-ci contient comme impureté de l'aluminium (0,25% Al en poids) de telle sorte que même traité sous oxygène ou sous air il présente un faible écart à la stoechiométrie.

En effet, du remplacement d'ions Ti^{4+} par des ions Al^{3+} résulte la présence de lacunes anioniques. Cependant, même dans ces conditions, l'oxyde a sa couleur habituelle jaune-clair, ce qui indiquerait qu'il ne contient pas d'ions Ti^{3+} qui sont connus comme responsables du changement de couleur jaune clair à noir (31). Compte tenu qu'à 2 ions Al^{3+} correspond une lacune d'oxygène (pour des raisons de neutralité électrique), la teneur de 0,25% en poids de l'impureté Al donne une valeur de $x \simeq 0,004$. D'où la formule de l'oxyde:



Les diagrammes de DEBYE SHERRE de cet oxyde ont donné comme valeur du paramètre :

$$a = (4,592_4 \pm 0,0008) \text{ \AA}$$

$$c = (2,956_9 \pm 0,0005) \text{ \AA}$$

Ces valeurs sont légèrement plus faibles que celles données par ANDERSSON et al. (32) ($a = 4,593 \text{ \AA}$ et $c = 2,959 \text{ \AA}$) mais la différence peut s'expliquer par la présence du silicium et de l'aluminium, ces deux métaux ayant des rayons ioniques inférieurs à celui du titane ($\text{Si}^{4+} = 0,41 \text{ \AA}$, $\text{Al}^{3+} = 0,50 \text{ \AA}$, $\text{Ti}^{4+} = 0,68 \text{ \AA}$).

II. 4. 2. 2. Oxyde sous-stoechiométrique

Avant d'effectuer les expériences d'électrolyse, il était nécessaire de connaître la composition de l'oxyde *n* équilibre avec l'atmosphère utilisée dans l'électrolyse, à savoir de l'argon purifié, contenant cependant une pression partielle d'oxygène de 10^{-3} mm Hg environ.

Dans ce but l'oxyde pulvérulent est chauffé dans cette atmosphère à 1000°C, température correspondante à celle de la plupart des expériences d'électrolyse. Après recuit de 5 à 6 heures à 1000°C, l'oxyde

est refroidi rapidement de manière à conserver sa composition de haute température. Pour déterminer son écart à la stoechiométrie, l'oxyde est rechauffé durant une dizaine d'heures à 900°C sous oxygène pur, puis refroidi lentement à 20°C. Le rechauffage à 900°C conduit à un produit pratiquement stoechiométrique, la concentration en lacunes thermiques devant être faible à cette température. L'augmentation de poids prise par l'oxyde durant ce recuit, (quelques mg pour une quantité d'oxyde de l'ordre de 2 g) permet d'apprécier avec bonne précision l'écart à la stoechiométrie de l'oxyde recuit à 1000°C sous argon purifié. Nous avons ainsi trouvé un écart correspondant à la formule :



Même pour ce faible écart à la stoechiométrie par rapport à l'oxyde initial, cet oxyde est déjà de couleur noire.

Son examen aux rayons X par la méthode de DEBYE SHERRE a montré qu'il a encore la structure du rutile, aucune nouvelle phase n'étant mise en évidence. Les raies sont cependant, d'une façon générale, moins intenses que celles obtenues à partir de l'oxyde $\text{TiO}_{1,996}$. L'oxyde réduit a une maille légèrement plus grande que celle de $\text{TiO}_{1,996}$ soit :

$$a = 4,597 \text{ \AA}$$

$$c = 2,958 \text{ \AA}$$

Cette variation du paramètre *a* a été déterminée en comparant les positions de quelques raies obtenues par l'intermédiaire d'un goniomètre CGR muni d'une baie de comptage.

HURLEN (31) considère cette augmentation de paramètre comme étant l'une des preuves de la présence d'ions Ti^{3+} interstitiels. Elle pourrait aussi s'expliquer d'une part par une relaxation du réseau due à la présence de lacunes anioniques qui s'accompagneraient aussi de la présence d'ions Ti^{2+} sur les sites normaux du réseau (présence nécessaire pour compenser la charge des lacunes anioniques) et d'autre part par le fait que le rayon de l'ion Ti^{3+} est très légèrement supérieur à celui des ions Ti^{4+}

$$(r_{\text{Ti}^{3+}} = 0,69 \text{ \AA} \quad r_{\text{Ti}^{4+}} = 0,68 \text{ \AA}).$$

II. 4. 3. Conductibilité électrique

La conductibilité électrique du bioxyde de titane a fait l'objet de très nombreuses études. L'oxyde, par suite de la perte d'oxygène, devient un semi-conducteur du type *n*. Les lois trouvées par les différents auteurs pour la variation de la conductivité en fonction du degré de réduction et de la température ne sont en général pas les mêmes. En effet, les conditions de préparation des échantillons et la teneur et la nature des impuretés jouent un rôle important dans les propriétés électriques du rutile. Ces impuretés peuvent évidemment influencer sur la concentration des porteurs de charge, sur le niveau énergétique de la bande de conduction, sur la concentration en lacunes anioniques, etc... À propos des propriétés électriques, en dehors de l'article de GRANT (33) déjà cité, nous

rappellerons ici les travaux de GREENER et al (53) et de YAHIA (54).

Dans notre travail, nous avons mesuré la conductivité de l'oxyde en fonction de la température, sous argon purifié ($p_{O_2} \simeq 10^{-3}$ mm de Hg). Les mesures ont été faites dans les mêmes conditions que dans le cas du bioxyde d'uranium. Les effets de polarisation étant cependant très accentués dans le cas de TiO_2 , il faut faire des touches très rapides pour la réalisation de l'équilibre du pont. Nos résultats sont portés sur la figure 21 et ils peuvent être traduits par les équations:

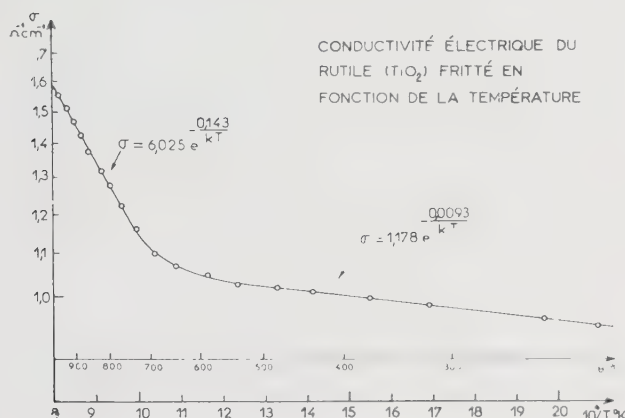


Fig. 21 — Variation de la conductivité électrique du rutile en fonction de la température.

$$\sigma = 6,025 \exp(-0,143/kT) \text{ à } T > 700^\circ K$$

$$\sigma' = 1,178 \exp(-0,0093/kT) \text{ à } T < 700^\circ K$$

les énergies d'activation étant exprimées en eV et la conductivité en $\Omega^{-1}.cm^{-1}$. La faible variation de la conductivité dans le domaine de basse température pourrait être due à l'association lacune anionique-électrons, ces électrons résultant de la perte d'oxygène. Cependant, malgré le grand nombre d'études concernant non seulement les propriétés électriques, mais aussi les propriétés optiques, magnétiques et thermodynamiques (52), (53), (54), le mécanisme exact de la conduction électrique n'a pas encore été précisé.

Dans le domaine des hautes températures

($T > 700^\circ K$) la variation plus important de σ avec T pourrait être due à la dissociation des complexes lacunes anioniques-électrons.

Le but de notre travail étant surtout d'essayer de mettre en évidence une éventuelle conductibilité ionique, nous ne nous sommes pas particulièrement attaché à ce problème de variation de σ avec T . Pour l'in-

terprétation des expériences décrites dans le chapitre IV, nous avons utilisé nos valeurs de conductivité électrique.

II. 5. CONCLUSIONS

Dans ce chapitre, nous avons d'une part décrit la préparation des échantillons destinés aux expériences d'électrolyse et, d'autre part, exposé les résultats concernant l'étude de certaines de leurs propriétés qui nous intéresseront de plus près, au cours des chapitres III et IV.

Nous avons pu pour le bioxyde d'uranium :

- 1 — Déterminer la variation de la microdureté en fonction de la composition globale du mélange des phases $UO_2 - U_4O_9$ à la température ambiante, ce qui permet indirectement de connaître l'écart à la stoechiométrie existant à haute température dans le domaine monophasé UO_{2+x} .
- 2 — Étudier la variation de la conductivité électrique σ en fonction de l'écart à la stoechiométrie et de la température. Pour chaque composition étudiée, la variation de σ en fonction de la température a pu être exprimée par une loi du type :

$$\sigma = \frac{B}{T} \exp(-E/kT),$$

B étant une constante. Ces résultats sont ainsi en accord avec la théorie de conduction par "petits polarons".

- 3 — Rétablir d'après les mesures de conductivité électrique de l'oxyde sur-stoechiométrique la limite des domaines mono et biphasé



En ce qui concerne le bioxyde de titane, nous avons déterminé l'écart à la stoechiométrie existant dans l'oxyde en équilibre avec l'atmosphère d'argon purifié, à $1000^\circ C$ et nous avons trouvé pour formule $TiO_{1,990}$. Les valeurs des paramètres a et c de l'oxyde stoechiométrique et sous-stoechiométrique ($TiO_{1,990}$) ont été aussi déterminées. De plus, des mesures de conductivité électrique en fonction de la température ont montré l'existence d'un domaine de haute température ($\theta > 700^\circ C$) où

$\sigma = 6,025 \exp(-0,143/kT)$ et d'un domaine de basse température où :

$$\sigma' = 1,178 \exp(-0,0093/kT).$$

ÉTUDE DE LA DIFFUSION SOUS CHAMP ÉLECTRIQUE DANS LE BIOXYDE D'URANIUM

III. 1. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

L'appareil utilisé pour la réalisation des expériences d'électrolyse, à quelques détails près, est le même que celui employé par DESMARESCAUX dans l'étude du protoxyde de fer (58). Cet appareil permet de réaliser sous atmosphère contrôlée des électrolyses à température constante d'un échantillon placé entre deux électrodes métalliques. Les figures 22 et 23 représentent respectivement l'ensemble de cet appareil et un détail de la partie destinée à recevoir l'échantillon.

Le passage du courant électrique à travers l'échantillon produisant un échauffement par effet Joule, nous avons pris la précaution de mettre le thermocouple en contact direct avec l'électrode supérieure.

Les expériences sont réalisées sous atmosphère d'argon, celui-ci pouvant être purifié en O_2 et N_2 par le magnésium. Le courant et la tension appliquée à l'échantillon sont enregistrés par l'intermédiaire d'un potentiomètre. Un dispositif inverseur permet d'envoyer alternativement à cet enregistreur des tensions proportionnelles respectivement au courant et à la différence de potentiel entre les amenées de courant de l'appareil.

Les échantillons, (V. chapitre II) sont en général des cylindres de 5 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur dont les faces planes sont polies à l'alumine.

Les électrodes sont aussi polies à l'alumine, leur surface devant, évidemment, être rigoureusement plane pour assurer un contact électrique parfait et régulier avec la pastille d'oxyde.

Après électrolyse et refroidissement à $20^\circ C$, les échantillons sont enrobés et le polissage réalisé perpendiculairement aux plans des électrodes. Le finissage est fait au diamant. En fait, dans la plupart de nos expériences, l'écart à la stoechiométrie variant entre l'anode et la cathode, il en résulte une variation de la conductivité électrique. Ainsi le polissage électrolytique (59) s'est avéré inapplicable par suite de l'hétérogénéité chimique de l'échantillon.

L'étude des échantillons après électrolyse est réalisée par l'intermédiaire d'un ou plusieurs des moyens suivants :

- microscopie optique ;
- rayons X : mesures de paramètre et identification de phases ;
- microsonde électronique de CASTAING : analyse ponctuelle ;
- microdureté : variation de concentration en oxygène.

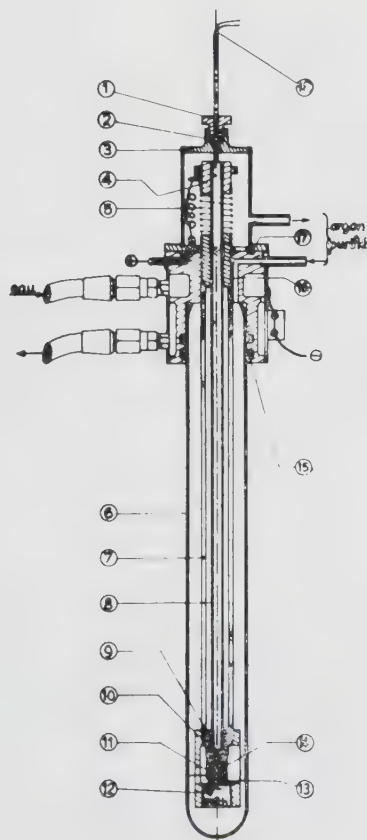


Fig. 22 — Schéma de l'installation destinée aux expériences d'électrolyse sous atmosphère contrôlée à haute température.

1. Bouchon
2. Joint torique
3. Couvercle démontable
4. Bloc de mise en pression
5. Ressort
6. Tube en quartz
7. Tube en inox
8. Poussoir en inox
9. Bague isolante
10. Porte-échantillon
11. Amenée de courant
12. Amenée de courant
13. Échantillon
14. Thermocouple
15. Joint torique
16. Pièce isolante en téflon
17. Joint torique
18. Sortie du thermocouple

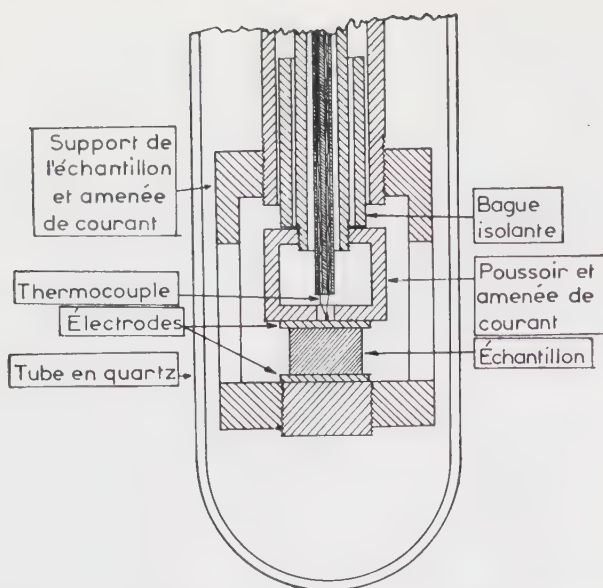


Fig. 23 — Détail de l'installation précédente : partie destinée à recevoir l'échantillon.

III. 2. EXPÉRIENCES AVEC ÉLECTRODES EN PLATINE

III. 2. 1. Déroulement des essais

Ces expériences ont été réalisées entre 890 et 1130°C. Les premiers essais ont été effectués sous argon U non purifié par le magnésium. L'oxygène diffusant vers l'anode, comme nous le verrons par la suite, est remplacé dans la région cathodique, surtout dans la zone corticale de l'échantillon, par l'azote et il en résulte la formation du nitrure d'uranium UN. Celui-ci a été identifié par les rayons X (Fig. 24). Ainsi, nous avons été amené à purifier l'argon, la purification s'avérant efficace.

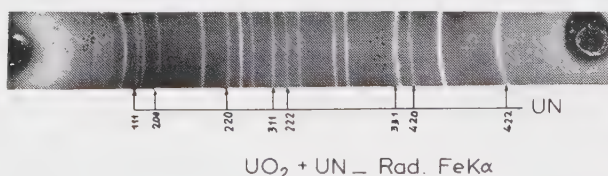


Fig. 24 — Diagramme DEBYE - SCHERRER du mélange des phases UO_2 - UN.

En général, pour assurer un passage régulier du courant électrique à travers les échantillons, au début des expériences la tension appliquée est augmentée progressivement jusqu'à ce que la densité du courant atteigne la valeur finale désirée. Cette densité, de l'ordre de 60 A/cm² dans les premières expériences, fut réduite par la suite. En fait, le risque de claquage ou de formation de dépôts cathodiques irréguliers est diminué si l'on utilise des densités comprises entre 20 et 40 A/cm².

En ce qui concerne l'établissement du courant au début d'une expérience, il est réalisé de deux manières différentes selon qu'il s'agisse de l'oxyde stoechiométrique ou de l'oxyde non-stoechiométrique.

— Dans le premier cas, à chaque augmentation de la tension appliquée, le courant augmente dans la même proportion, ce qui traduit la loi d'Ohm. Cependant cette loi ne semble plus être valable par la suite, puisqu'une augmentation du courant est observée en même temps qu'une diminution de la tension appliquée. Un régime presque permanent est atteint au bout de quelques heures.

— Dans le cas de l'oxyde sur-stoechiométrique, c'est l'effet inverse que l'on observe. À la suite d'une élévation de la tension appliquée, la résistance électrique de l'échantillon subit une augmentation. La figure 25 traduit ces deux phénomènes que nous tenterons d'interpréter ultérieurement.

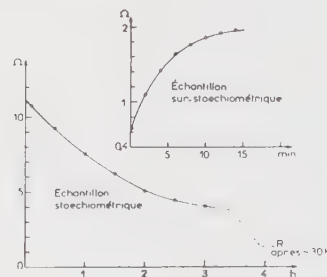


Fig. 25 — Variation de la résistance électrique des échantillons d' UO_2 stoechiométriques et surstoechiométriques au début des essais d'électrolyse.

III. 2. 2. Observation de la cathode après électrolyse

III. 2. 2. 1. Formation des composés UPt_3 et UPt_5

Comme nous l'avons déjà dit, après les expériences les échantillons destinés à l'examen sont sectionnés perpendiculairement aux interfaces pastille/électrode et polis au diamant. L'examen micrographique nous a montré qu'à la plaque cathodique il y a formation de nouvelles phases métalliques qui se distinguent du platine comme le montre la fig. 26 a. La mise en évidence de ces phases apparaît encore plus clairement en lumière polarisée (fig 26 b).



Fig. 26 a — Micrographie montrant la formation de composés intermétalliques U - Pt à la cathode.

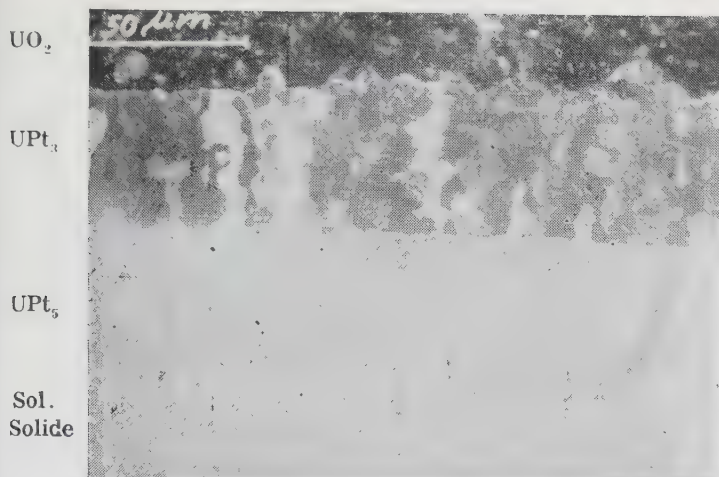


Fig. 26 b — Les mêmes composés intermétalliques de la figure précédente, examinés en lumière polarisée.

La présence de ces composés intermétalliques ne peut évidemment résulter que d'une combinaison platine/uranium, celui-ci résultant du transport de l'oxygène de UO_2 à l'anode lors du passage du courant électrique. Une réduction de l'oxyde par le platine est bien sur exclue, étant donné la différence considérable d'énergie libre de formation de UO_2 et de l'oxyde de platine. L'identification de la nature de ces composés a été réalisée à la microsonde électronique de CASTAING. Les analyses ont montré que le composé UPt_2 se forme directement au contact du platine. Ce composé est, en fait, le moins riche en uranium parmi les phases intermétalliques signalées dans ce système. La fig. 27, montre le diagramme d'équilibre correspondant (60). Dans le deuxième composé, situé entre l'oxyde et UPt_5 , les proportions d'uranium et de platine correspondent à la formule UPt_3 . Cette phase, vraisemblablement hexagonale compacte (61), polarise la lumière et sa structure basaltique est mise en évidence dans la fig. 26 b.

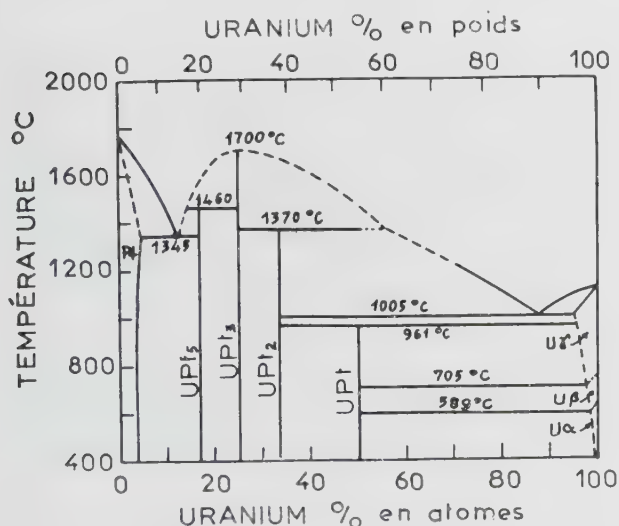


Fig. 27 — Diagramme d'équilibre U-Pt.

La solubilité de l'uranium dans le platine n'étant pas négligeable, nous avons aussi analysé la partie de la cathode apparemment inaltérée.

A l'interface UPt_5 /solution solide, où celle-ci doit être saturée, la teneur en uranium dépasse la limite de solubilité prévue par le diagramme d'équilibre aux environs de 1000°C et qui serait de l'ordre de 4,8% en poids. En réalité, nous avons toujours trouvé une valeur **supérieure** qui serait d'environ 9,5%. La présence d'une deuxième phase à la température de l'électrolyse sous forme de précipitation fine est exclue, étant donné que la diffusion doit se faire dans un milieu monophasé. Cette sursaturation en uranium de la solution solide (par rapport au diagramme d'équilibre publié (60)) au voisinage de l'interface Pt/ UPt_5 pourrait s'expliquer par l'existence de tensions interfaciales importantes. Un tel phénomène a déjà été observé pour des couples de diffusion tels que Al-U, Ni-U et Cu-U présentant une succession de composés intermétalliques. (62).

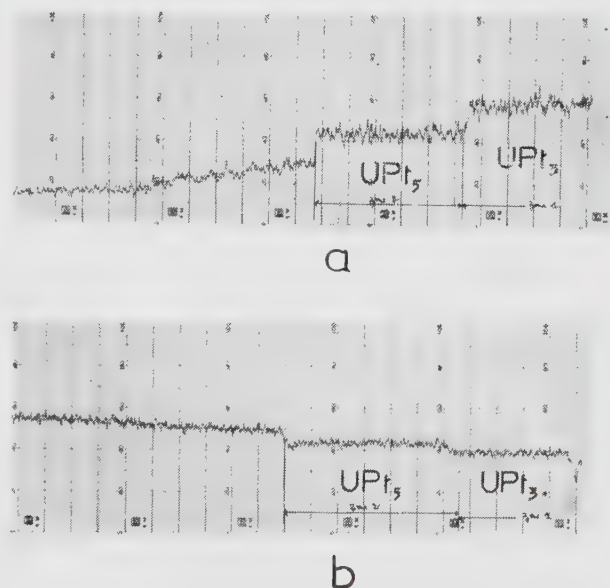


Fig. 28 — Enregistrement de l'intensité des émissions X de l'uranium (a) et du platine (b) à travers la cathode.

Les figures 28 a et 28 b montrent respectivement l'enregistrement de l'intensité des émissions X de l'uranium (L_{α}) et du platine (L_{α}) dans les deux phases UPt_3 et UPt_5 aussi bien que dans la solution solide. Dans ce cas, on peut remarquer que l'uranium a diffusé pratiquement jusqu'à l'interface électrode/appareil, sa concentration décroissant d'une façon très régulière. À propos des composés intermétalliques en question, il est à signaler que, dans les limites de possibilité de la microsonde (0,5% dans notre cas), aucune variation de la composition n'a été remarquée entre deux interfaces successives, les teneurs trouvées correspondant sensiblement aux compositions stoechiométriques. Une variation très faible de composition doit cependant exister entre les interfaces.

La figure 29 permet aussi de se rendre compte de la répartition de l'uranium dans les trois phases présentes.

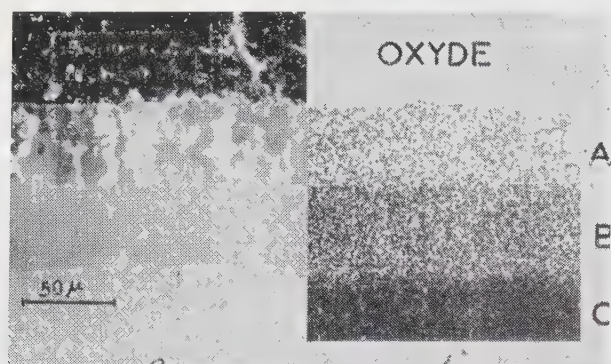


Fig. 29 — a) Micrographie de la cathode au même grossissement. A — UPt_3 , B — UPt_5 , C — sol. solide U-Pt.
b) Photo X montrant la répartition de l'uranium dans l'oxyde, dans les composés intermétalliques (UPt_3 et UPt_5) et dans la solution solide U-Pt.

Il s'agit dans la partie (b) d'une image de l'émission X de l'uranium, une micrographie de la même cathode au même grossissement, partie (a), étant juxtaposée.

Dans le cas ci-dessus, l'uranium a diffusé à travers toute la cathode, atteignant pratiquement l'interface électrode/appareil d'électrolyse. Il s'agit là d'une électrolyse sous une densité de courant relativement élevée ($\sim 70 \text{ A/cm}^2$) et d'une durée de l'ordre de 48 heures.

En général, comme nous l'avons dit au début de ce chapitre, la densité de courant utilisée était plus faible pour les raisons déjà citées. Les durées étaient le plus souvent de 20 à 40 heures. Dans ces conditions, la formation de la solution solide U/Pt se limite à une zone plus étroite, de l'ordre de 50 à $100 \mu\text{m}$. La figure 30 montre les résultats des analyses réalisées à la microsonde.

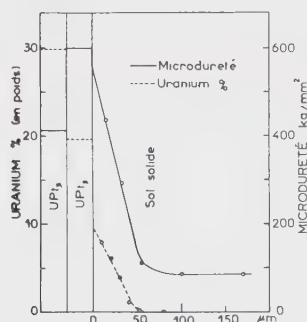


Fig. 30 — Variation de la microdureté et de la teneur en uranium dans les couches successives (UPt_3 , UPt_5 et solution solide UPt) formées à la cathode.

sées à la microsonde. Nous y avons joint les résultats concernant les mesures de microdureté VICKERS

sous 12 g , réalisées sur le même échantillon. Ces mesures permettent ainsi de déterminer la limite de la zone atteinte par la diffusion. De même, une attaque thermique sous argon met en évidence le front de diffusion de l'uranium et les deux phases UPt_3 et UPt_5 (Fig. 31).



Fig. 31 — Attaque thermique de la cathode, mettant en évidence les composés UPt_3 et UPt_5 et le front extrême de pénétration de l'uranium dans le platine.

En ce qui concerne la formation de ces phases intermétalliques, nous n'avons étudié ni le mécanisme de leur formation, ni les conditions qui doivent être satisfaites pour qu'elles puissent se développer. En fait la diffusion dans les systèmes polyphasés est assez complexe, cette complexité résultant vraisemblablement de la présence de contraintes capables de jouer sur les énergies de formation d'une façon difficile à préciser (3), (62). Aussi, nous signalons simplement que dans une expérience nous avons observé la formation d'une seule phase, UPt_3 (figure 32).

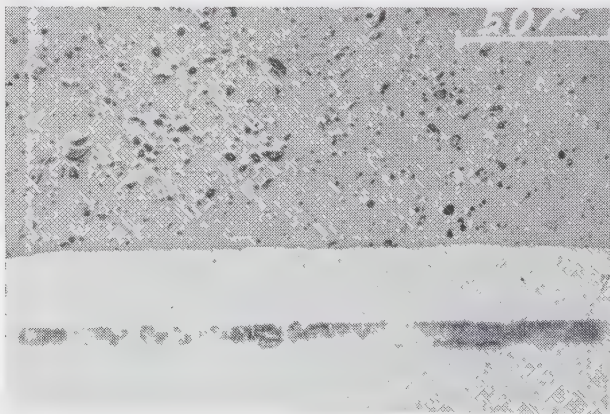


Fig. 32 — Région cathodique après électrolyse: formation d'un seul composé, UPt_3 .

III. 2. 2. 2. Autres composés intermétalliques

Dans le cas d'une électrolyse de longue durée (plus de trois jours), pour des densités de courant comprises entre 20 et 30 A/cm², on observe la formation du composé UPt₂, bien qu'en très faible quantité. Dans la figure 33 on peut facilement apercevoir un liseré com-

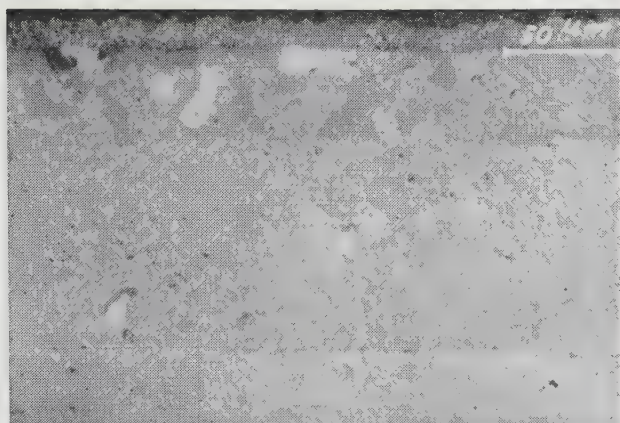


Fig. 33 — Région cathodique: liseré de UPt₂ entre l'oxyde et UPt₃.

pris entre l'oxyde et la bande d'UPt₃. La figure 34 montre les enregistrements simultanés des émissions de l'uranium et du platine à travers la zone de diffusion. Cependant, si l'on réduit l'intensité du courant quelque temps avant la fin de l'expérience, on constate l'apparition d'une nouvelle couche de UPt₅ située

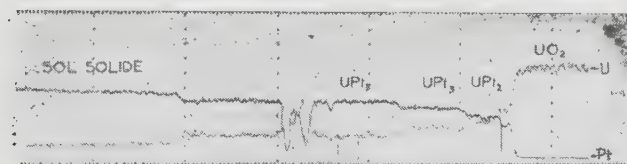


Fig. 34 — Enregistrement simultané de l'intensité des émissions X de l'uranium et du platine à travers la zone cathodique correspondant à la figure 33.

entre UPt₃ et l'oxyde. La figure 35 montre une photo correspondant à l'émission X de l'uranium. On y remarque, à côté de l'oxyde, une bande grise de même nature que celle située entre UPt₃ et la solution solide Pt/U.

La micrographie de la fig. 36 permet même de voir, dans la région voisine du bord de la pastille, la continuité entre les deux bandes d'UPt₅. En réalité il faut signaler aussi que le liseré d'UPt₅ formé en fin d'électrolyse n'est pas tout à fait continu. Il se peut que les conditions de germination ne soient pas également favorables tout au long de l'interface oxyde/UPt₃.

Dans le cas de la formation du composé UPt₂, on pourrait penser que l'élargissement des bandes d'UPt₃ et UPt₅ diminue le gradient de concentration à tra-

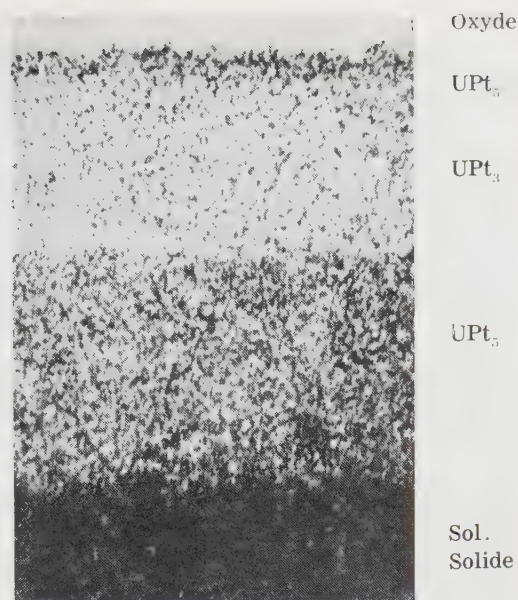


Fig. 35 — Photo de l'émission X donnant la répartition de l'uranium et montrant la formation d'une nouvelle couche de UPt₅ entre UPt₃ et l'oxyde.

vers chacune d'elles. Le flux d'uranium vers le platine (ou de platine vers l'interface pastille l'électrode) diminuerait de ce fait; il en résulterait ainsi une sorte d'accumulation d'uranium à l'interface oxyde/électrode, la réaction de formation d'UPt₂, devenant possible. Dans le cas de la formation d'UPt₅, par suite d'une réduction du courant en fin de l'électrolyse, ce serait la diminution de la quantité d'uranium disponible qui serait responsable de cette nouvelle formation de UPt₅.

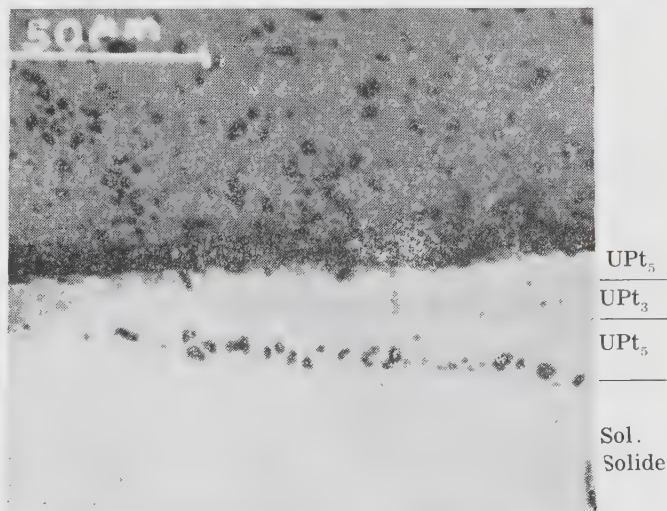


Fig. 36 — Micrographie montrant la continuité entre les bandes de UPt₅.

Enfin, nous signalons que dans un essai nous avons observé la formation de 4 composés intermétalliques, Fig. 37. Le dernier, situé entre l'UPt₂ et l'oxyde, serait peut-être, UPt. Son identification n'a cependant pu être réalisée en raison de sa trop faible épaisseur.

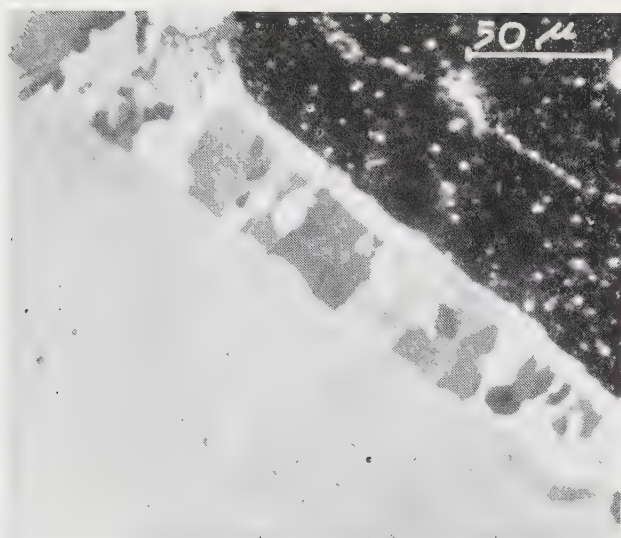


Fig. 37 — Micrographie montrant la formation de 4 bandes de composés intermétalliques entre l'oxyde et la solution solide U - Pt.

III. 2. 2. 3. Oxydation interne

Par électrolyse de longue durée, un autre phénomène a été observé. Il s'agit d'une oxydation interne de l'alliage Pt/U. En effet, malgré la purification de l'argon, dès que le platine devient très chargé en uranium on observe la formation de cristaux idiomorphes d' UO_2 situés soit à l'interface cathode/appareil d'électrolyse, soit, le plus souvent, à l'intérieur de l'alliage, au voisinage de cette interface (fig. 38). D'après la fig. 39, il semble que la diffusion de l'oxygène se fasse préférentiellement par l'intermédiaire des joints de grains du platine.

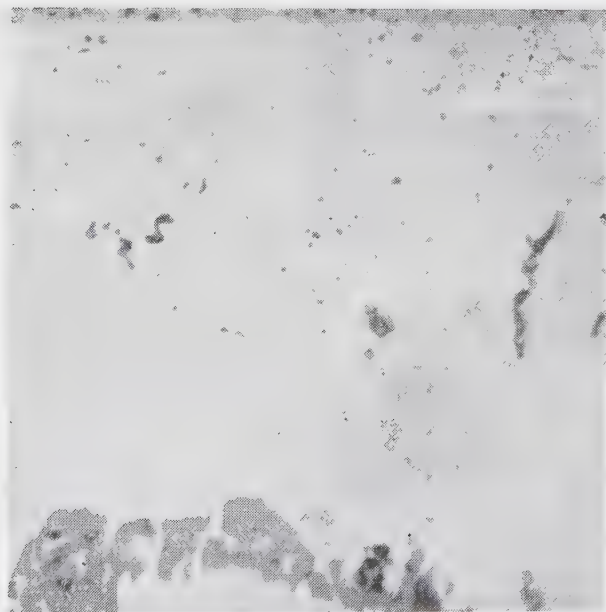


Fig. 38 — Oxydation interne de l'alliage U - Pt.

Il est à remarquer que l'action du champ électrique doit certainement jouer un rôle favorisant la diffusion de l'oxygène dans le platine, bien qu'on ne puisse songer dans ce cas à un mécanisme de diffusion interstitielle de l'oxygène comme celui qui a été observé par exemple dans le cas d'une solution Ti/O à 2% (63).



Fig. 39 — Oxydation interne, avec formation d'oxyde dans les joints de grain.

L'oxydation interne de l'alliage Pt/U entraîne évidemment un appauvrissement de celui-ci en uranium. Ainsi, le gradient de concentration présente une discontinuité, observable dans la fig. 40.

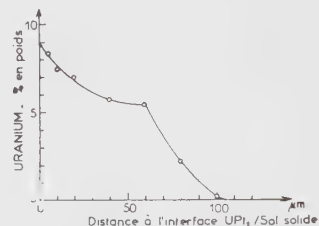


Fig. 40 — Concentration de l'uranium dans la solution solide U - Pt dans le cas de l'oxydation interne.

III. 2. 3. Étude de l'oxyde après électrolyse

III. 2. 3. 1. Microscopie optique et rayons X

Comme nous l'avons dit au début de ce chapitre, après l'électrolyse, on observe à travers l'oxyde, une variation de composition depuis la cathode jusqu'à l'anode.

Des sections normales aux interfaces sont préparées, par polissage mécanique. La structure de l'oxyde est révélée par attaque chimique par l'un des réactifs classiques: solution d'eau oxygénée à 110 volumes, et acide sulfurique concentré dans les proportions volu-

métriques 9:1. Ce réactif permet de révéler les joints de grains aussi bien que la précipitation d' U_4O_9 .

L'examen des échantillons soumis au traitement de diffusion sous champ électrique nous a montré qu'ils n'étaient pas homogènes: une importante précipitation d' U_4O_9 est observée dans la zone anodique. Par contre dans la région cathodique, même après une attaque chimique poussée, aucune précipitation ne peut être mise en évidence.

Les figures 41 et 42 montrent respectivement ces deux régions. La forte proportion d' U_4O_9 présent dans la région anodique est aussi démontrée par les rayons X.

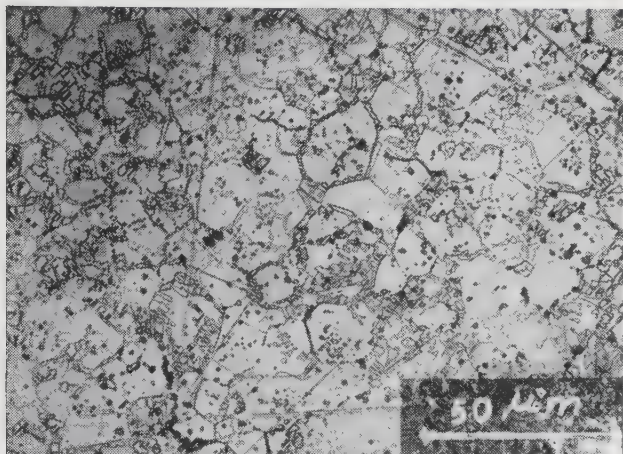


Fig. 41 — Zone anodique après électrolyse de UO_2 entre électrodes de platine: importante formation de U_4O_9 dans la zone anodique.

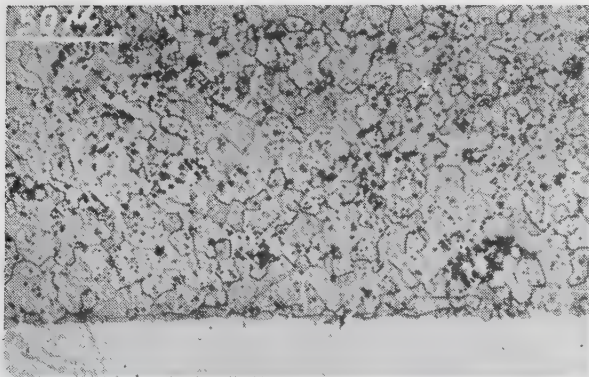


Fig. 42 — Zone cathodique après électrolyse de UO_2 entre électrodes de platine: pas de formation de U_4O_9 .

La figure 43 reproduit un diagramme de DEBYE - SCHERRER obtenu sur la poudre extraite du côté de l'anode dans un échantillon électrolysé. On peut remarquer la forte intensité des raies correspondant à l' U_4O_9 . Dans ce même diagramme, on constate la présence de trois raies de surstructure de ce composé. En effet, comme l'ont montré BELBEOCH et al (64), l'oxygène se dispose d'une façon ordonnée dans cet oxyde, la surstructure étant représentée par 64 mail-

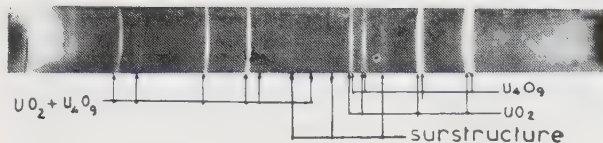


Fig. 43 — Diagramme de DEBYE - SCHERRER réalisé sur la poudre extraite dans la zone anodique après électrolyse de UO_2 entre électrodes de platine: présence de raies intenses correspondant à U_4O_9 .

les simples, son paramètre étant $a = 4a_0 = 21,77 \text{ \AA}$. Dans ce diagramme ces raies de surstructure sont assez floues, ce qui pourrait correspondre à un état non parfaitement ordonné puisque nos échantillons ne sont pas trempés, bien que refroidis assez rapidement (fig. 12, chapitre II). La figure 44 donne les résultats des

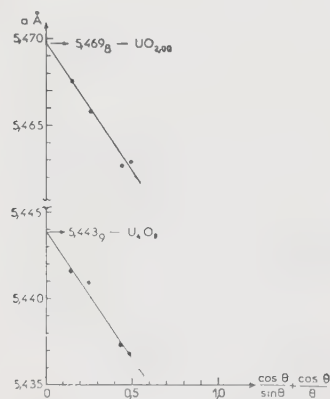


Fig. 44 — Extrapolation permettant le calcul des paramètres des oxydes UO_2 et U_4O_9 à partir du diagramme de la fig. 43.

mesures des paramètres des 2 oxydes obtenus par la méthode d'extrapolation de NELSON et RILEY (65). On peut remarquer que le paramètre trouvé pour UO_2 correspond pratiquement à celui de l'oxyde stoechiométrique, ce qui traduit la précipitation complète de l'oxygène existant en solution dans l' UO_{2+x} à haute température. Le paramètre de la maille d' U_4O_9 , $a_0 = 4,444 \text{ \AA}$, correspond à celui donné par BELBEOCH et al (64).

III. 2. 3. 2. Détermination du gradient de concentration en oxygène

D'après les observations précédentes, il était évident qu'un gradient de concentration en oxygène devrait exister à haute température entre la cathode et l'anode. Nous avons donc cherché à déterminer ce gradient. Les méthodes citées au chapitre II pour la détermination de l'écart à la stoechiométrie ne s'appliquent évidemment pas dans le cas présent. En effet, il faudrait analyser des quantités infimes de matière, obtenues par abrasions successives de l'échantillon selon des plans parallèles aux interfaces de l'oxyde avec les électrodes. L'impossibilité de tremper brutalement nos échantillons après électrolyse afin d'empêcher la précipitation d' U_4O_9 , exclut la détermination

de la composition par des mesures de paramètre cristallin de l'oxyde UO_{2+x} .

Une analyse de l'oxygène par bombardement aux deutons serait peut-être possible, mais la porosité des échantillons pourrait être gênante et la mise au point de techniques capables de donner des résultats satisfaisants risquait aussi de demander un temps trop long par rapport à nos possibilités.

Ainsi, nous avons fait appel aux mesures de microdureté puisque celle-ci augmente sensiblement avec la quantité d' U_4O_9 précipité (voir chapitre II — figure 13). Sur une section de l'échantillon normale aux interfaces avec les électrodes, nous avons effectué plusieurs rangées d'empreintes de dureté parallèles aux interfaces. Pour chaque surface examinée une série de 50 à 60 empreintes était réalisée. Les précautions habituelles sont toujours prises: application de la charge toujours dans les mêmes conditions, utilisation du même microduremètre et du même microscope, etc... Les courbes de dureté établies, il est facile, d'après l'étalonnage réalisé au préalable, de déterminer le gradient de concentration en oxygène. La fig. 45 montre un

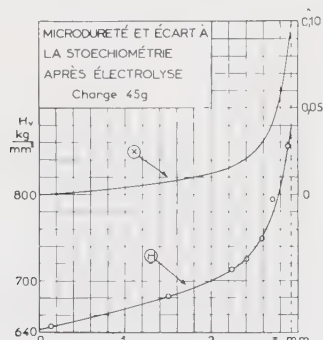


Fig. 45 — Exemple de variation de la microdureté et de l'écart à la stoechiométrie entre la cathode et l'anode après électrolyse de UO_2 entre électrodes de platine.

exemple des courbes obtenues pour les variations de microdureté et de l'écart à la stoechiométrie. Les valeurs de x sont déterminées à environ 10 à 15% près.

Dans le cas de fortes densités de courant, l'écart à la stoechiométrie dans la région anodique peut atteindre des valeurs plus élevées et nous pensons que l'on peut même avoir à l'interface anodique U_4O_9 pur. En réalité la pression partielle de l'oxygène dans l'atmosphère est inférieure à celle qui correspondrait à l'équilibre pour des oxydes présentant des écarts importants à la stoechiométrie. L'action du champ électrique pourrait cependant être responsable d'un apport d'oxygène dans cette région plus important que les pertes dues à la réduction par l'atmosphère. La fig. 46 nous montre un exemple dans lequel la zone anodique voisine de l'interface semble être monophasée. Des mesures de dureté ont été faites sur cet échantillon, mais nous n'avons pas déterminé l'écart à la stoechiométrie dans la zone voisine de l'anode parce que la courbe d'étalonnage ne s'étend pas au-delà de $x = 0,15$.

La fig. 47 montre cependant que l'augmentation de dureté dans la région anodique est très importante.

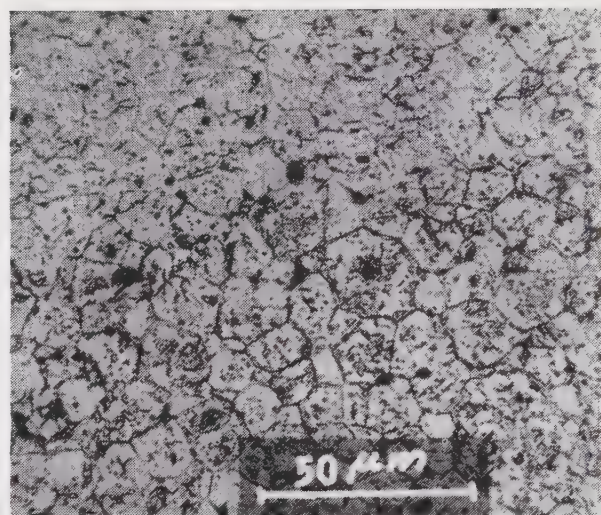


Fig. 46 — Zone anodique après électrolyse de UO_2 entre électrodes de platine sous forte densité de courant: en haut, structure monophasée correspondant à U_4O_9 formé près de l'interface anodique.

En ce qui concerne les expériences faites avec l'oxyde surstoechiométrique l'oxyde devient stoechiométrique dans la zone cathodique après les premières heures de l'expérience et on se retrouve à peu près dans les conditions des essais réalisés sur un oxyde stoechiométrique.

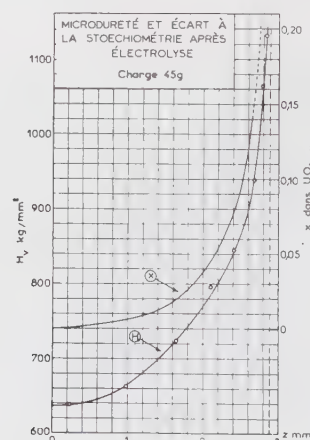


Fig. 47 — Variation de la microdureté et de l'écart à la stoechiométrie entre la cathode et l'anode dans le cas de l'échantillon de la fig. 46.

III. 2. 3. 3. Anomalies dues à une distribution irrégulière du courant électrique

Enfin, nous signalerons à nouveau que la formation d'un "dépôt" cathodique régulier exige un contact électrique parfait entre l'échantillon et les électrodes. Il est évident qu'un contact préférentiel en un point entraîne la circulation d'une densité de courant trop

élevée dans cette région et il en résulte une surchauffe locale, ce qui favorise encore plus l'extension de la perturbation. Aussi, dans ces conditions, on aura dans la zone cathodique des anomalies qui s'étendront à l'intérieur de l'échantillon pouvant même parfois atteindre la zone anodique. Les perturbations se traduisent par une diffusion du platine dans la pastille d'oxyde où il se combine avec l'uranium résultant de l'électrolyse. Cette pénétration du platine qui paraît se faire d'abord par le canal des joints de grains, peut s'étendre à toute la masse de l'oxyde, celui-ci se retrouvant parfois sous forme d'îlots à l'intérieur de la phase métallique. (Fig. 48 e 49).

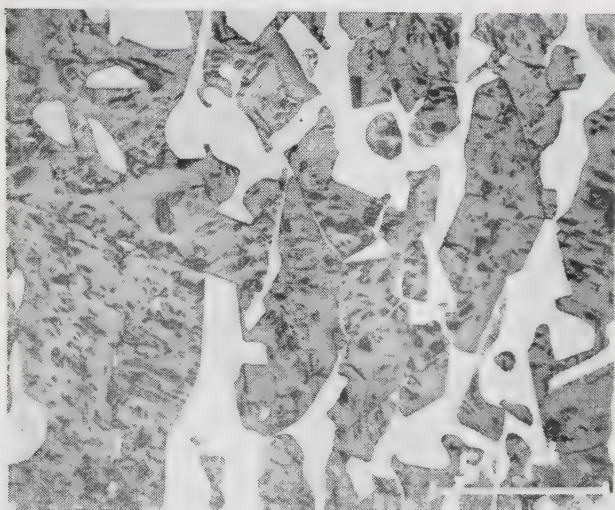


Fig. 48

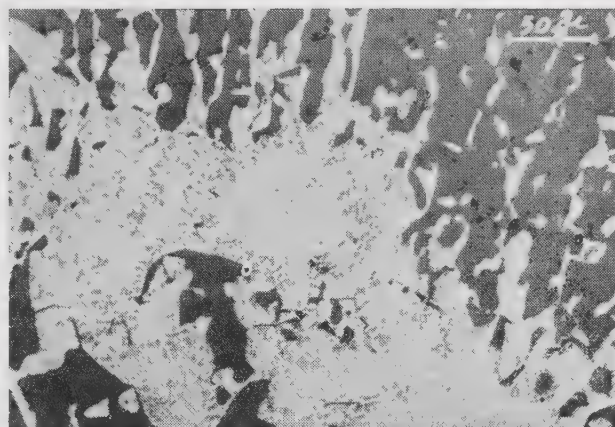


Fig. 48 et 49 — Formation de composés intermétalliques ou de la solution solide U - Pt à l'intérieur de la pastille de UO_2 par suite d'une distribution non uniforme du courant électrique.

III. 2. 4. Interprétation des résultats concernant les expériences avec les électrodes de platine

III. 2. 4. 1. Considérations préliminaires

D'après que nous avons exposé, il ressort qu'une diffusion importante doit avoir lieu dans le bioxyde

d'uranium lors du passage du courant électrique à haute température. Si l'on considère les résultats de la littérature concernant l'autodiffusion de l'uranium (66), (67), (68) et les considérations d'ordre théorique formulées par LIDIARD (69), toute explication de nos résultats basée sur l'hypothèse de la diffusion de l'uranium serait insoutenable. En fait les valeurs du coefficient de diffusion de l'uranium sont trop faibles pour qu'on puisse justifier nos résultats.

Il faut aussi signaler que, d'après les résultats de WILLIS dans son étude du bioxyde d'uranium par diffraction de neutrons (22) il est certain que les défauts présents dans ce composé, à l'état surstoechiométrique, sont des interstitiels O^- et des lacunes anioniques les défauts interstitiels étant en général très mobiles par suite de la plus faible valeur de la barrière d'énergie qu'ils doivent surmonter pour se déplacer. En ce qui concerne l'oxyde stoechiométrique, il est en général admis que les défauts présents à haute température sont du type anti-FRENKEL. En fait, cet oxyde ayant la même structure que celle de la fluorine, CaF_2 , les deux mailles présentant les mêmes sites interstitiels, il est raisonnable de penser que les défauts sont du même genre dans les deux cas. Or, dans la fluorine la présence d'anions interstitiels et de lacunes anioniques a été confirmée par des études de diffusion et de conductivité électrique (70). Nos expériences réalisées avec électrodes d'uranium nous laissent aussi supposer, comme nous le verrons plus loin dans ce chapitre, que la diffusion de l'oxygène est responsable des résultats décrits ci-dessus.

III. 2. 4. 2. Variation de la résistance électrique des échantillons d'oxyde au début de l'électrolyse

Considérons d'abord les premiers instants de l'électrolyse. Aucun gradient de concentration n'existant à travers l'échantillon, la seule force qui agira sur les ions sera celle due au champ électrique. Ainsi, dès les premiers instants, un flux d'oxygène sera dirigé vers l'anode et il en résulte la formation d'un oxyde surstoechiométrique dans cette zone. Dans la région cathodique, l'oxyde qui était déjà stoechiométrique ne devra subir d'importantes transformations qu'à l'interface cathodique où sa décomposition se produit avec la formation d'uranium. Ainsi, il est facile de comprendre qu'une nette diminution de la résistance électrique de l'échantillon doit avoir lieu par suite de l'apparition d'un oxyde surstoechiométrique dans la région anodique.

Si nous considérons maintenant le cas d'un oxyde initialement surstoechiométrique, il se produira de la même façon, un flux d'oxygène vers anode. Cependant, dans ce cas, ce déplacement de l'oxygène aura comme conséquence non seulement l'augmentation de l'écart à la stoechiométrie dans la zone anodique, mais aussi la formation de l'oxyde stoechiométrique du côté de la cathode. La fig. 50 montre d'ailleurs le profil du gradient de concentration en oxygène après 6 heures d'électrolyse à 980°C et sous une densité de courant de $6,3 \text{ A/cm}^2$ d'un oxyde ayant au départ la composition $\text{UO}_{2,05}$. Ainsi, l'augmentation de conductivité dans la zone anodique ne doit pas être suffisante pour

compenser la diminution qui se produit dans la région cathodique, et il en résulte, comme nous l'avons vu, une nette augmentation de la résistance globale de l'échantillon.

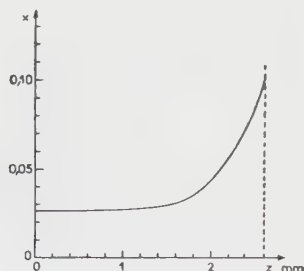


Fig. 50 — Gradient de concentration en oxygène dans une pastille de composition initiale $\text{UO}_{2,05}$ après six heures d'électrolyse.

Après quelques heures d'électrolyse on doit se retrouver pratiquement dans les conditions qui correspondent à une expérience avec un oxyde stoechiométrique : à une augmentation de la tension appliquée à l'échantillon correspondra donc une baisse de la résistance.

III. 2. 4. 3. Application de la 2ème équation de FICK. Conditions d'équilibre entre les forces d'origine électrique et chimique

Ce flux d'oxygène dont nous venons de parler doit, pour une densité de courant donnée, diminuer en fonction du temps. En effet, de la présence du gradient de concentration il résulte une force d'origine chimique de sens contraire au champ électrique appliqué. Ainsi, la force agissant sur chaque anion sera la résultante de l'action simultanée des forces d'origine électrique et chimique, données respectivement par

$$F_{el} = Eq \text{ et } F_{ch} = | \text{grad } \mu | ,$$

où l'on a :

E — Champ électrique local ;
 q — Charge électrique d'un anion ($2e$) ;
 μ — Potentiel chimique de l'oxygène.

Dans ces conditions le flux d'oxygène à travers un plan P d'abscisse z , perpendiculaire à la direction du champ, sera donné par :

$$J = L \left(Eq - \frac{\partial \mu}{\partial z} \right)$$

où L est un coefficient de mobilité, les deux termes

L , Eq et $L \frac{\partial \mu}{\partial z}$ représentant respectivement les contributions dues au champ électrique et au gradient chimique. Il faut noter que dans l'expression de J nous avons introduit maintenant le potentiel chimique

de l'oxygène et non plus la concentration comme dans les lois de FICK. En fait c'est le gradient du potentiel chimique ou l'enthalpie libre d'un ion qui est responsable de la diffusion d'une façon générale. Le potentiel chimique est donné par :

$$\mu = \mu_0 + kT \text{ Log } a,$$

où

μ_0 = constante ;

a = activité de l'ion considéré.

La comparaison de la nouvelle expression de J et de la 1ère loi de FICK permet, dans le cas d'une solution idéale, de vérifier que le coefficient L est lié au coefficient de diffusion par l'expression

$$D = \frac{L k T}{n}$$

où n représente la concentration en oxygène.

L'application de la deuxième loi de FICK devrait nous permettre de retrouver l'équation correspondant aux courbes de gradient de concentration que nous avons déterminées expérimentalement. Ainsi, si nous la considérons sous la forme :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial J}{\partial z}$$

dans le cas présent, nous aurons :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[L \left(Eq - \frac{\partial \mu}{\partial x} \right) \right]$$

La résolution de cette équation s'est avérée cependant difficile. En effet tous les éléments qui y interviennent varient avec la concentration, sauf q .

Considérons cependant le cas des expériences de très longue durée et admettons, en première approximation, qu'un échantillon, dont l'écart à la stoechiométrie est variable, puisse être en équilibre avec l'atmosphère.

Pour des temps assez longs, il doit y avoir un équilibre entre les forces d'origine chimique et électrique, ce qui se traduira par un arrêt de la diffusion. Nous aurons donc $J = 0$ d'où :

$$Eq - \frac{\partial \mu}{\partial z} = 0.$$

Cette équation peut être résolue à condition que certaines approximations soient faites.

Considérons d'abord le champ électrique E . I étant l'intensité du courant électrique et S la section de l'échantillon, la densité du courant sera $j = I/S$. Le champ en un point où la conductivité est σ sera donc donné par

$$E = \frac{j}{\sigma},$$

σ étant fonction de x dans UO_{2+x} et donc de z . D'après ARONSON et al (42), pour une température donnée, σ varie avec x selon une expression du type

$$\sigma(x) = K'_T \cdot 2x(1 - 2x);$$

où K'_T dépend uniquement de la température.

En ce qui concerne le potentiel chimique de l'oxygène, les résultats d'ARONSON et BELLE (71) indiquent une variation à peu près linéaire en fonction de l'écart à la stoechiométrie. En réalité ces auteurs se basant sur le travail d'ANDERSON (72) ont établi une expression de la variation du potentiel chimique en fonction de x qui s'écarte d'une loi linéaire surtout pour x faible.

Nous considérons néanmoins

$$\frac{d\mu}{dx} = K''_T,$$

K''_T étant une constante qui dépend de T . x étant fonction de z , nous pouvons écrire :

$$\frac{d\mu}{dz} = \frac{d\mu}{dx} \cdot \frac{dx}{dz}.$$

Ainsi l'équation qui traduit l'équilibre peut s'écrire :

$$q \frac{j}{\sigma(x)} - \frac{d\mu}{dx} \cdot \frac{dx}{dz} = 0$$

où encore

$$q \frac{j}{2 K'_T x (1 - 2x)} - K''_T \frac{\partial x}{\partial z} = 0$$

Après l'élimination des dénominateurs et la séparation des variables, nous avons :

$$2 K'_T K''_T x (1 - 2x) dx = q j dz,$$

d'où

$$K'_T K''_T x^2 \left(1 - \frac{4}{3} x\right) = q j z.$$

La figure 51 représente cette équation pour différentes valeurs de j et pour des échantillons d'épaisseur allant jusqu'à 6 mm, la température étant de 1300° K.

Des courbes du même genre furent calculées dans le cas de la diffusion sous champ électrique dans les métaux (3). Il est à remarquer que ces courbes ont une allure tout à fait différente de celle des nôtres,

leur dérivée seconde étant positive, ce qui se traduit par un gradient de concentration plus important du côté vers lequel la diffusion se produit.

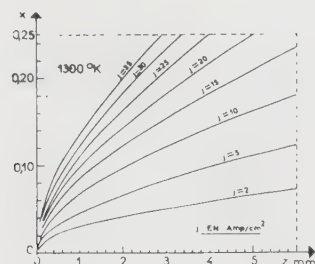


Fig. 51 — Variation de l'écart à la stoechiométrie entre la cathode et l'anode pour différentes densités de courant dans les conditions d'équilibre entre les forces d'origine chimique et électrique à 1300° K.

Dans notre cas, c'est le fait que la conductibilité électrique est plus importante dans la zone anodique que du côté de la cathode qui explique la variation du gradient de concentration.

En effet, la force électrique variant inversement avec la conductivité, elle sera plus importante au voisinage de la cathode, d'où la plus grande valeur de

$\frac{dx}{dz}$ dans cette région. Il faut néanmoins signaler que

la pente infinie à l'origine ne doit pas correspondre à la réalité. Cela est dû à l'expression prise pour la variation de σ en fonction de x qui prévoit $\sigma = 0$ pour $x = 0$, ce qui n'est évidemment pas le cas.

Cependant l'hypothèse que nous avons faite concernant l'équilibre de l'oxyde hétérogène avec l'atmosphère ne correspond pas à la réalité. Ainsi, la réalisation d'expériences dans lesquelles l'état d'équilibre serait atteint n'a pas été possible à cause précisément de la longue durée nécessaire de l'électrolyse. Nous avons cependant, dans quelques cas, réussi à atteindre dans la zone anodique des écarts importants à la stoechiométrie.

Il s'agirait, peut-être d'un mauvais fonctionnement de l'appareil de purification de l'argon conduisant à une teneur exceptionnelle en oxygène de l'atmosphère, mais il est surprenant qu'il n'y ait pas eu simultanément contamination par l'azote.

La figure 52 rassemblant les courbes de dureté et de concentration en oxygène correspondant à l'une de ces expériences montre l'évolution du gradient de concentration par rapport aux résultats obtenus dans un essai durée relativement courte, figure 53.

Il faut signaler à propos des électrolyses de courte durée un fait intéressant. Dans la zone anodique, la

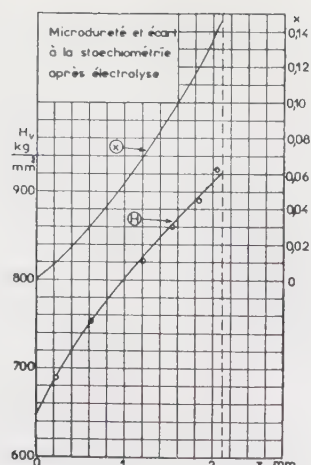


Fig. 52 — Variation de la microdureté et de l'écart à la stoechiométrie dans le cas d'une forte densité de courant et d'une grande durée d'électrolyse.

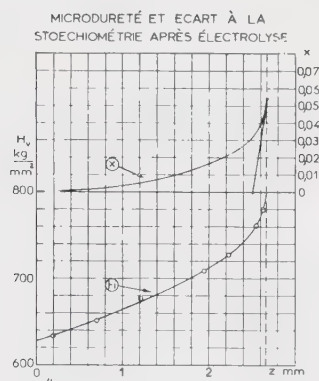


Fig. 53 — Variation de la microdureté et de l'écart à la stoechiométrie dans le cas des expériences de courte durée (20 à 40 h) et pour des densités de courant faibles (≈ 20 à 30 A/cm^2).

composition de l'oxyde ne s'écarte pas trop des conditions d'équilibre. Ainsi, l'oxygène qui y arrive ne peut quitter l'oxyde et chaque ion doit se retrouver donc en équilibre, ce qui se traduit par l'égalité des forces d'origine chimique et électrique. Or, d'après les conditions de l'électrolyse et le gradient de concentration, ces deux forces peuvent être calculées. En effet, la force électrique sera donnée par

$$F_{el} = Eq = \frac{j}{\sigma} q$$

et la force chimique par

$$F_{ch} = - \frac{\partial \mu}{\partial z}$$

Nous ferons ce calcul pour le cas représenté par la figure 53 qui correspond à une expérience réalisée à 900°C , j étant égal à $17,4 \text{ A/cm}^2$. La composition de l'oxyde à l'interface anodique correspondant à $x = 0,055$, nous avons $\sigma \approx 4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Nous adoptons pour σ une valeur extrapolée obtenue d'après nos mesures et non pas celle donnée par l'expression que nous avons utilisée dans l'établissement de l'équation correspondant à l'état d'équilibre. Comme nous l'avons vu au chapitre II, nos résultats sont inférieurs à ceux obtenus par ARONSON et al (42).

Nous aurons donc :

$$j = 17,9 \text{ A/cm}^2 = 17,9 \cdot 3 \cdot 10^9 = 53,7 \cdot 10^9 \text{ stat-ampère/cm}^2;$$

$$\sigma = 4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} = 4 \cdot 9 \cdot 10^{11} = 36 \cdot 10^{11} \text{ stat-ohm};$$

$$q = 2e = 2 \cdot 4,80 \times 10^{-10} = 9,6 \times 10^{-10} \text{ stat-coulomb}.$$

Ainsi :

$$F_{el} = \frac{53,7 \cdot 10^9}{36 \cdot 10^{11}} \cdot 9,6 \cdot 10^{-10} \approx 1,43 \cdot 10^{-11} \text{ dyne/atome}.$$

Calculons maintenant la force chimique. La tangente à la courbe de concentration à l'anode nous donne :

$$\frac{\Delta x}{\Delta z} = \frac{0,055}{0,014} \approx 3,93 \text{ cm}^{-1}$$

Pour la température en question (900°C), nous avons :

$$\frac{\Delta \mu}{\Delta x} \approx 50\,000 \text{ cal/(at. g)} = \frac{50\,000 \cdot 4,18 \cdot 10^7}{6,02 \cdot 10^{23}} \approx 3,48 \cdot 10^{-12} \text{ erg/atome}.$$

ainsi,

$$|F_{ch}| = \frac{\Delta \mu}{\Delta z} = \frac{\Delta \mu}{\Delta x} \cdot \frac{\Delta x}{\Delta z} = 3,93 \cdot 3,48 \cdot 10^{-12} \approx 1,36 \times 10^{-11} \text{ dyne/atome}.$$

Les valeurs trouvées pour les deux forces en présence sont en accord raisonnable et la précision des mesures de dureté d'une part et les conditions de réalisation des expériences d'autre part, ne pourraient pas nous permettre d'attendre un meilleur résultat. Ainsi, compte tenu de ces problèmes, nous pensons que ce calcul montre que nos déterminations du gradient de concentration en oxygène sont assez raisonnables, malgré les difficultés de la méthode expérimentale utilisée.

III. 3. DÉTERMINATION DU NOMBRE DE TRANSPORT IONIQUE ET CALCUL DU COEFFICIENT D'AUTODIFFUSION DE L'OXYGÈNE

III. 3. 1. Application de la relation de NERNST-EINSTEIN à l'oxyde de la zone cathodique.

À la suite des résultats que nous avons décrits dans ce chapitre, il nous parut intéressant de déterminer le coefficient d'autodiffusion de l'oxygène dans UO_2 . Nous rappelons qu'à notre connaissance, les seules déterminations directes de ce coefficient sont celles réalisées dans le domaine de température 400-800°C par AUSKERN et BELLE (66) par la méthode d'échange isotopique dans une atmosphère de CO_2 contenant de l'oxygène ^{18}O . Des déterminations indirectes ont été faites aussi à partir des résultats concernant l'oxydation (73). Ces déterminations doivent cependant être considérées avec précaution, puisqu'il s'agit de valeurs moyennes correspondant à un produit dont la composition évolue au cours des expériences.

Dans le cas du présent travail, l'oxyde de la zone cathodique reste stoechiométrique durant les expériences d'électrolyse et le gradient de concentration en oxygène dans cette région est très faible.

Ainsi, pratiquement, la seule force agissant sur les ions est celle due au champ électrique. Il est à rappeler aussi que la résistivité de l'oxyde étant plus importante de ce même côté, le champ électrique y sera plus intense qu'il n'est dans la zone anodique. L'application de l'équation de NERNST-EINSTEIN doit ainsi être possible pour la détermination du coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde stoechiométrique. Comme nous l'avons déjà vu, il faut que le nombre de transport soit connu. Nous l'avons déterminé à partir de la quantité d'uranium présent à la cathode dans les bandes d' UPT_3 et d' UPT_5 et dans le platine. En effet, la quantité totale d'électricité qui a traversé l'échantillon étant connue et un atome d'uranium correspondant à deux ions O^- , ou à quatre électrons, il est facile de déterminer la fraction du courant transporté par les ions, c'est-à-dire, le nombre de transport. Dans le cas du bioxyde d'uranium, la conductivité ionique étant très inférieure à la conductivité électronique, le logarithme du nombre de transport doit varier linéairement avec l'inverse de la température absolue. En effet, il est exprimé par :

$$t = \frac{\sigma_i}{\sigma_{e1} + \sigma_i},$$

où σ_i et σ_{e1} sont respectivement les conductivités ionique et électronique. σ_i dépendant de la diffusion des anions, varie selon une loi du type :

$$\sigma_i = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{Q_1}{RT}\right) \quad (3),$$

où A est une constante ; σ_{e1} (v. chapitre II) s'exprime par :

$$\sigma_{e1} = \frac{B}{T} \exp\left(-\frac{Q_2}{RT}\right),$$

B étant une constante. Ainsi, en négligeant σ_{e1} devant σ_{e1} dans l'expression de t, nous aurons,

$$t = C \exp\left(-\frac{Q_1 - Q_2}{RT}\right) = C \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right);$$

avec $C = \frac{A}{B}$

et $Q = Q_1 - Q_2$. Nos résultats sont portés dans la figure 54, l'équation correspondant étant

$$t = 7,13 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{54\,600}{RT}\right).$$

Le nombre de transport connu, le calcul du coefficient de diffusion de l'oxygène devient possible par l'application de la relation NERNST-EINSTEIN.

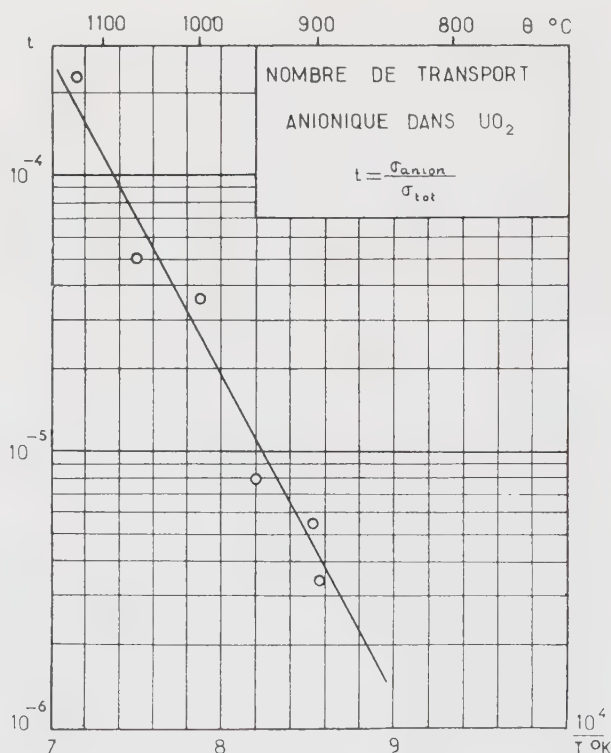


Fig. 54 — Variation du nombre de transport anionique dans UO_2 en fonction de la température.

Le tableau ci-dessous rassemble nos résultats, et la figure 55 montre la variation de D en fonction de la température. Dans cette même figure nous avons porté les résultats d'AUSKERN et BELLE (66).

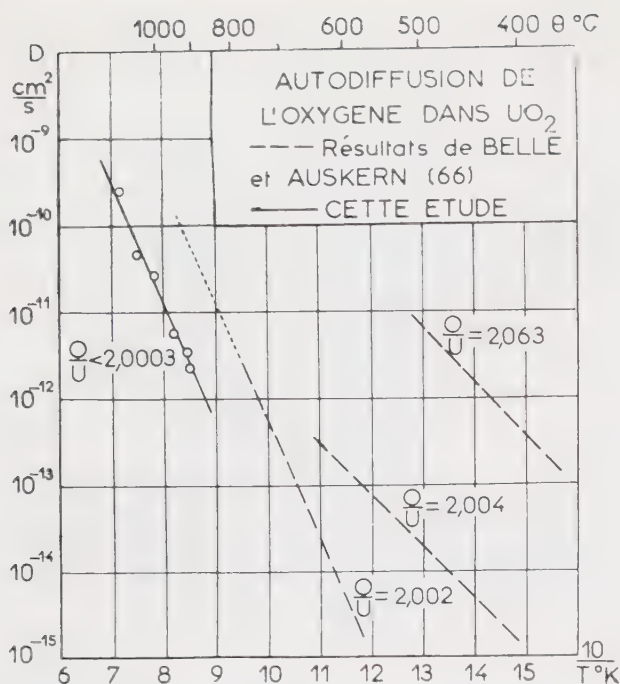


Fig. 55 — Variation du coefficient d'autodiffusion de l'oxygène dans UO_2 en fonction de la température.

$\theta^\circ\text{C}$	$t \cdot 10^5$	$\sigma \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	$D \cdot 10^{12}$
900	0,35	0,185	2,12
910	0,55	0,186	3,40
948	0,80	0,201	5,52
1 000	3,62	0,217	28,1
1 060	5,07	0,244	46,5
1 126	23,1	0,269	245

Nos résultats satisfont à l'équation :

$$D = 3,8 \exp(-65\,000/RT) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}.$$

Il est à remarquer que l'énergie d'activation trouvée, 65 000 cal/mole, est en bon accord avec celle déterminée par les auteurs cités ci-dessus, 65 300 cal/mole, pour un oxyde ayant un faible écart à la stoechiométrie ($\text{UO}_{2,002}$).

Par contre, la valeur du facteur de fréquence, $3,8 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ est inférieure à celle donnée par AUSKERN et BELLE : $120 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (*).

(*) A propos de ce facteur de fréquence il faut signaler que dans l'article original de ces auteurs une erreur typographique a dû se glisser, cette erreur étant d'ailleurs reproduite dans d'autres publications. En effet, d'après leurs résultats, on doit avoir $D_0 = 1,2 \times 10^2$ et non pas $1,2 \times 10^3$ comme l'indique la référence (66).

Si l'on suppose que pour les faibles écarts à la stoechiométrie la diffusion se fait par l'intermédiaire des défauts thermiques, on doit s'attendre à ce que les coefficients de diffusion mesurés par les expériences d'électrotransport et par la mesure directe soient du même ordre de grandeur. D'ailleurs le bon accord concernant les valeurs de l'énergie d'activation suggère que dans le domaine de composition en question l'écart à la stoechiométrie ne joue pas sur la diffusion puisque dans notre cas, on a vraisemblablement $x = 0,0003$, valeur nettement inférieure à 0,002. Ainsi, il est difficile de justifier cette différence dans la valeur de D_0 . Nous signalons cependant que LAURENT et BÉNARD, en étudiant la diffusion dans les halogénures alcalins (74), montrèrent que D_0 était d'autant plus grand que la taille des grains était faible, l'énergie d'activation restant invariable.

Dans le travail d'AUSKERN et BELLE, les poudres utilisées étaient de deux types : particules avec un rayon de $0,6 \mu\text{m}$ et de $2,65 \mu\text{m}$, tandis que nos échantillons ont une taille de grain de l'ordre de $10 \mu\text{m}$. Ces auteurs n'ont pas trouvé de différence de comportement entre les deux cas, mais il se peut que la taille de grain soit la même, malgré la différence de granulométrie des poudres employées. Ainsi, on peut penser que la diffusion intergranulaire pourrait être importante. Par ailleurs, nous signalons, comme nous le verrons à la fin de ce chapitre, que dans le cas des expériences avec électrodes de fer et de titane, ces deux éléments diffusent préférentiellement dans les joints de grains de l'oxyde UO_2 où ils apparaissent sous forme, soit d'oxyde, soit de métal.

Nous rappellerons finalement que BARR et al (75) en étudiant aussi la diffusion du chlore dans les chlorures de sodium et de potassium par échange isotopique montrèrent que l'écroutissage du au broyage des échantillons était responsable d'une augmentation du coefficient de diffusion, par suite de l'existence de dislocations en plus forte concentration. Cependant ces auteurs trouvèrent aussi une variation de l'énergie d'activation, tandis que dans nos essais et dans ceux d'AUSKERN et BELLE l'énergie d'activation est la même. D'ailleurs, dans les expériences des auteurs cités ci-dessus, l'oxyde était préalablement traité à haute température ce qui devrait éliminer tout effet d'écroutissage.

Il nous paraît ainsi difficile de justifier cette différence entre nos résultats et ceux d'AUSKERN et BELLE, d'une façon sûre, mais il semble qu'elle est due au fait que les échantillons utilisés dans les deux cas n'ont pas les mêmes caractéristiques physiques ou chimiques.

Pour terminer, signalons que dans le calcul du coefficient de diffusion, nous n'avons pas tenu compte du facteur de corrélation. Ainsi, la valeur de D_0 en réalité doit être encore plus faible. Dans le cas de la fluorine pour la diffusion de l'anion par le mécanisme interstitiel indirect COPAAN et HAVEN (76) ont calculé la valeur du facteur de corrélation f et ont trouvé 0,739. Ainsi, cette valeur appliquée au cas de UO_2 donnerait $D_0 = 2,81 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, c'est-à-dire, des valeurs du coefficient de diffusion qui seraient égales à environ $\frac{3}{4}$ de celles que nous avons calculées plus haut.

La présence de lacunes, malgré leur plus faible

mobilité n'est peut être pas à négliger et, dans ce cas, il faudrait tenir compte de leur rôle dans la diffusion ce qui compliquerait le calcul du facteur de corrélation.

III. 3. 2. Autodiffusion de l'oxygène dans l'oxyde non-stoechiométrique

Dans nos expériences d'électrolyse, la détermination précise du coefficient de diffusion dans l'oxyde sur-stoechiométrique n'est pas possible. En effet, l'écart à la stoechiométrie évolue au cours du temps et on a ainsi affaire à un coefficient de diffusion variable dont le calcul ne semble pas être facile à réaliser. Une détermination approximative, valable pour un écart moyen à la stoechiométrie, serait cependant possible à partir des courbes de concentration en fonction

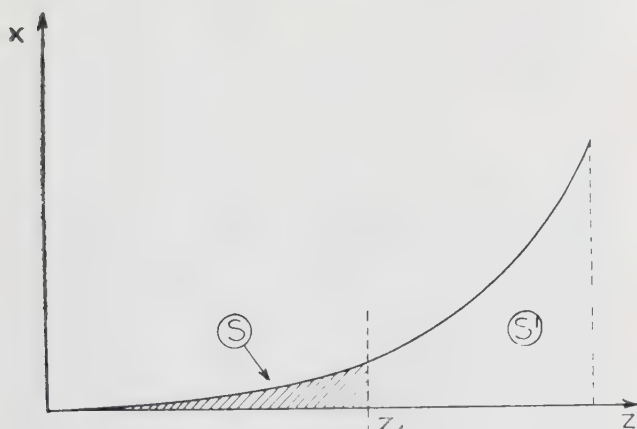


Fig. 56 — Représentation schématique de l'écart à la stoechiométrie en fonction de la distance à l'interface cathodique.

de la distance z déterminées précédemment. Pour cela, il faut connaître la variation de la conductivité électrique en fonction de x dans l'oxyde UO_{2+x} d'une part et le gradient de concentration en oxygène après électrolyse d'autre part. En effet, considérons un plan normal au flux de diffusion et défini par l'abscisse $z = z_1$ (fig. 56). Le flux de matière à travers ce plan à un instant t sera exprimé par :

$$J = L \left(q E - \frac{\partial \mu}{\partial z} \right).$$

La quantité de matière qui aura traversé ce plan après un temps t d'électrolyse sera donnée par :

$$m_z = \int_0^t J dt = \int_0^t L \left(q E - \frac{\partial \mu}{\partial z} \right) dt.$$

Dans cette expression, les termes $q E$ et $\frac{\partial \mu}{\partial z}$ ré-

présentent les forces d'origine électrique et chimique respectivement. Or, dans une large zone proche de la cathode, la force chimique est beaucoup plus faible

que la force due au champ électrique et peut, par conséquent, être négligée. Nous pourrions ainsi écrire dans cette zone :

$$m_z \simeq \int_0^t L q E dt.$$

Si l'on admet pour L et E , des valeurs moyennes L_M et E_M supposées constantes pendant la durée de l'expérience, l'expression ci-dessus deviendra :

$$m_z = q L_M E_M t, \text{ d'où}$$

$$L_M = \frac{m_z}{q E_M t}$$

La détermination de m_z pourra se faire par différence de la quantité totale d'oxygène qui a diffusé (calculée à partir de la masse d'uranium libéré à la cathode) et de celle qui n'a pas traversé la plan considéré, $z = z_1$, cette dernière étant donnée par l'aire de S de la figure 56. La détermination directe de m_z à partir de l'intégration graphique de l'aire S' donnerait des valeurs plus faibles par suite de la perte d'oxygène vers l'atmosphère dans la zone anodique. En ce qui concerne E_M , on prendra la moyenne entre la valeur initiale E_0 et la valeur finale E_1 , données respectivement par

$$E_0 = \frac{j}{\sigma_0} \text{ et } E_1 = \frac{j}{\sigma},$$

où j est la densité du courant électrique et σ_0 et σ sont respectivement les conductivités de l'oxyde stoechiométrique et de l'oxyde ayant l'écart à la stoechiométrie x_1 au plan $z = z_1$ à la fin de l'expérience. On obtiendra ainsi la valeur de L_M d'où la valeur de D_M , donnée par

$$D_M = \frac{L_M k T}{n} \text{ (formule d'EINSTEIN),}$$

n étant la concentration en oxygène. D_M sera une valeur moyenne correspondant à un oxyde de composition voisine à $\text{UO}_{2+\frac{x_1}{2}}$

Les données sur les variations de σ pour les faibles écarts à la stoechiométrie sont à l'heure actuelle insuffisantes pour permettre un calcul précis du coefficient de diffusion à partir de ces équations.

Cependant, en utilisant des valeurs approximatives de σ extrapolées à partir de nos propres mesures et compte tenu d'une erreur possible non négligeable sur le tracé de la courbe $x = f(z)$ et de l'estimation de la surface S pour x petit, nous avons obtenu pour l'oxyde $\text{UO}_{2,01}$, les valeurs données ci-dessous, qui sont à considérer comme des ordres de grandeur :

0°C	900	940	1 000	1 060
$10^{10} \cdot D \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	1,34	1,66	1,87	2,47

Si l'on considère l'extrapolation des résultats d'AUSKERN et BELLE (64) concernant les compositions $UO_{2,004}$ et $UO_{2,063}$, nos résultats se placent entre les prolongements des droites tracées par ces auteurs (figure 57). En outre, ils sont aussi en accord assez raisonnable avec les prévisions théoriques de THORN et WINSLOW (77).

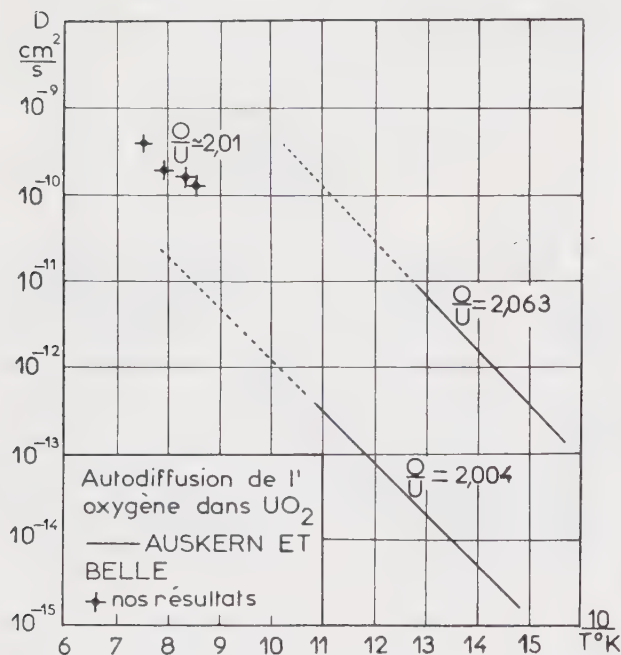


Fig. 57 — Variation du coefficient d'autodiffusion de l'oxygène dans UO_{2+x} . Nos résultats correspondant à $UO_{2,01}$ ne sont que des ordres de grandeur.

III. 4. EXPÉRIENCES D'ÉLECTROLYSE AVEC ÉLECTRODES EN URANIUM, FER ET TITANE

III. 4. 1. Généralités

Dans le but de vérifier l'influence de la nature des électrodes sur l'électrolyse du bioxyde d'uranium, nous avons utilisé l'uranium, le fer ou le titane comme électrodes. Ces métaux étant susceptibles de s'oxyder, l'oxygène transporté à l'interface anodique devrait être consommé par suite de leur oxydation. En réalité, à l'anode, en sus de l'action du champ électrique, il faut envisager aussi l'influence de la réaction physico-chimique d'oxydation de l'anode : si l'on considère l'enthalpie des réactions de réduction du bioxyde d'uranium stoechiométrique pour les métaux cités, on constate que cette réaction ne peut avoir lieu. Cependant, à l'anode l'oxyde devenant surstoechiométrique, celui-ci pourrait tendre vers une composition moins surstoechiométrique, par suite de l'oxydation de la plaque anodique. Il faut aussi tenir compte de l'intervention du champ électrique dans les phénomènes de diffusion à travers le nouvel oxyde formé.

III. 4. 2. Résultats expérimentaux. Interprétation

III. 4. 2. 1. Électrodes en uranium

Les expériences avec électrodes en uranium ont montré qu'effectivement une oxydation importante de l'anode se produit lors du passage du courant électrique à travers l'échantillon. La structure de celui-ci reste inaltérée du côté de l'anode et une nouvelle bande d'oxyde se forme. La figure 58 montre ce nouvel oxyde et l'interface entre celui-ci et l'oxyde de départ est nettement visible. On y observe aussi les traces des marqueurs en platine placés initialement entre l'échantillon et l'anode. La présence de ces marqueurs dans cette position pourrait être preuve de la diffusion de l'oxygène plutôt que l'uranium. En effet, si c'était l'uranium qui diffusait, ces marqueurs devraient se retrouver à l'interface oxyde-électrode comme l'a observé par exemple DESMARESCAUX dans les cas du protoxyde de fer (16).



Fig. 58 — Oxyde formé à l'anode dans une expérience d'électrolyse d' UO_2 entre plaques d'uranium. On peut remarquer les traces des marqueurs à l'interface nouvel oxyde/oxyde de départ, cet interface étant aussi directement visible.

- 1 — anode
- 2 — nouvel oxyde
- 3 — oxyde de départ

Dans le cas présent, l'existence de l'uranium à l'anode empêche évidemment la formation d'un oxyde surstoechiométrique dans cette zone et la diffusion se produit pratiquement sans gradient de concentration. Ainsi, la seule force agissante étant d'origine électrique, avons-nous pensé à des mesures du nombre de transport ionique à partir de la quantité d'oxyde formé à l'anode. Nous nous sommes cependant heurté à deux difficultés importantes : d'une part, l'uranium s'oxydant même sous argon purifié, il est difficile d'évaluer la quantité d'oxyde formé uniquement par l'action du champ électrique ; d'autre part, l'uranium se déformant par suite des transformations allotropiques qu'il subit à haute température, il est impossible

d'obtenir un contact électrique parfaitement régulier entre l'échantillon et les électrodes.

Le contact se fait préférentiellement par certains points ce qui entraîne une distribution hétérogène du courant électrique. Il en résulte une oxydation irrégulière de l'anode, d'où l'impossibilité de réalisation de mesures quantitatives.

Dans la région cathodique, nous observons la formation d'une nouvelle phase blanche aux joints de grain de l'oxyde (fig. 59). On pourrait penser à la formation de l'oxyde UO par suite du départ de l'oxygène vers l'anode. Cependant, l'existence de cet oxyde, bien que signalée par différents auteurs (78) est douteuse dans la mesure où il n'a jamais pu être obtenu à l'état pur.

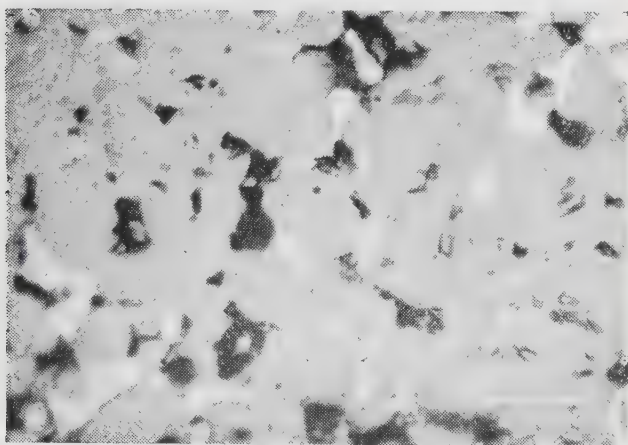


Fig. 59 — Présence d'une nouvelle phase dans les joints de grain d' UO_2 dans la zone cathodique après électrolyse entre plaques d'uranium.

Dans nos expériences, nous avons essayé de déterminer la nature de cette phase par les rayons X, mais sa teneur volumétrique est trop faible pour permettre cette identification. Néanmoins, nous pensons qu'il pourrait s'agir d'un composé du type $\text{UC}_x\text{O}_y\text{N}_z$, avec $x + y + z = 1$ (z pouvant, peut-être, être égal à zéro). En effet, malgré la purification de l'argon, une légère contamination de l'atmosphère n'est pas exclue, le carbone ou l'azote pouvant ainsi remplacer une partie de l'oxygène qui diffuse vers l'anode. Par ailleurs, une contamination des échantillons eux-mêmes par le carbone n'est pas invraisemblable (79).

Un autre argument en faveur de la formation d'un composé du type indiqué ci-dessus est le suivant: lors des électrolyses, sur les plaques anodique et cathodique, il y a formation d'un composé dont l'aspect micrographique est le même que celui de la phase formée à l'intérieur de l'échantillon. D'ailleurs, à l'interface cathodique ces deux phases, par endroits, peuvent même se confondre, comme on peut le constater dans la figure 60. Un diagramme DEBYE-SCHERRER réalisé sur la poudre extraite de la cathode, bien que complexe, nous a permis de déceler 2 raies extrêmement faibles, correspondant aux distances interréticulai-

res $d_1 \simeq 2,85 \text{ \AA}$ et $d_2 \simeq 2,47 \text{ \AA}$. Ces raies pourraient correspondre soit au carbure d'uranium UC soit à la solution solide UO/UC .

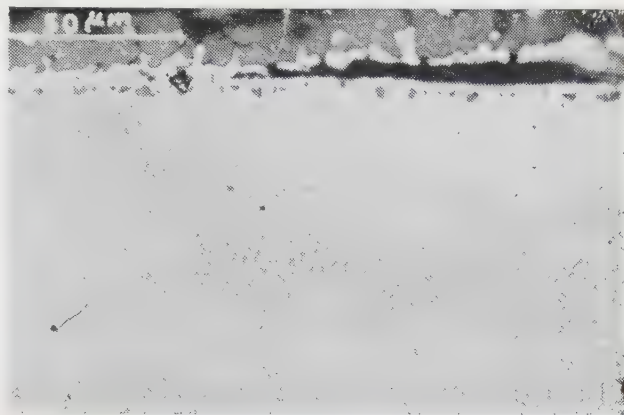


Fig. 60 — Zone cathodique après électrolyse d' UO_2 entre électrodes d'uranium: continuité entre la phase blanche formée sur la cathode et celle formée aux joints de l'oxyde.

L'analyse à la microsonde électronique de CASCATAING a donné pour cette phase formée sur les électrodes 94% d'uranium ce qui, étant donné la précision des mesures, pourrait correspondre à un composé du type $\text{UC}_x\text{O}_y\text{N}_z$, puisqu'à UO correspondrait 93,7% d'uranium et à UC, 95,2%.

Nous signalons aussi qu'en traitant un échantillon d'uranium à environ 800°C sous vide primaire (10^{-2} mm Hg) dans une atmosphère certainement contaminée par le carbone, nous avons observé entre la couche d'oxyde et de métal une bande du même aspect que celle observée dans la figure 60. Un examen aux rayons X nous a permis de déterminer le paramètre cristallin de cette phase, $a = 4,952 \text{ \AA}$, ce qui correspondrait à l'oxycarbure $\text{UC}_{0,75}\text{O}_{0,27}$ (80). Ainsi, sans qu'on puisse se prononcer d'une façon définitive, il semble que cette phase formée dans la zone cathodique lors des électrolyses entre électrodes d'uranium soit une solution solide des composés UO , UC et peut-être UN . Le fait que sa formation s'étende à toute la zone cathodique pourrait s'expliquer par l'absence de gradient important de concentration en oxygène et par une contamination des échantillons par le carbone due au liant utilisé au cours du frittage de l' UO_2 .

III. 4. 2. 2. Électrolyses avec électrodes en fer et en titane

Ces expériences ont montré qu'une importante oxydation de l'anode se produit aussi par suite de la diffusion de l'oxygène sous l'action du champ électrique.

Dans ce cas cependant le phénomène se complique du fait de la formation d'un nouvel oxyde et de la diffusion du fer et du titane dans les joints de grains de l'oxyde d'uranium où ils apparaissent sous forme de métal ou d'oxyde. La figure 61 montre la formation de protoxyde de fer à l'anode. Dans les figures 62 et 63 respectivement, on peut remarquer la présence des



Fig. 61 — Formation de FeO à l'anode lors d'une électrolyse d' UO_2 entre plaques de fer.

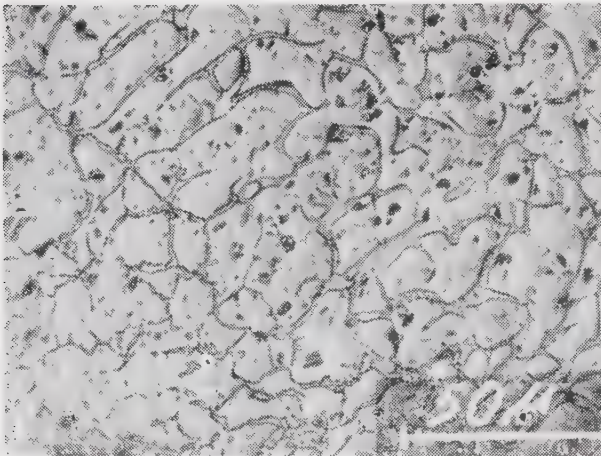


Fig. 62 — Présence de FeO dans les joints de grain d' UO_2 , dans la zone anodique, après électrolyse entre plaques de fer.

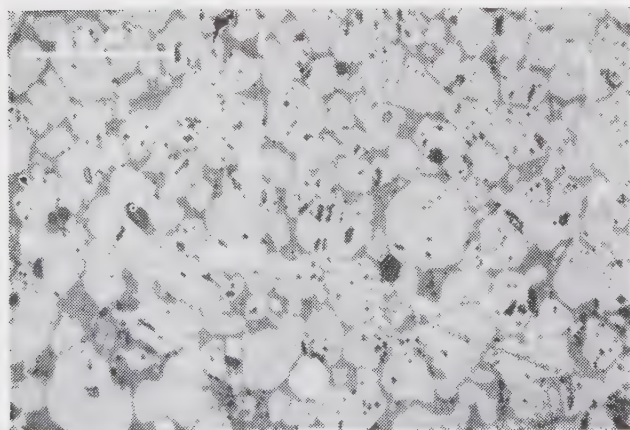


Fig. 63 — Présence d'oxydes de titane dans les joints de grain de UO_2 dans la zone anodique après électrolyse entre plaques de titane.

oxydes de fer ou de titane dans les joints de grains de l' UO_2 . Une importante précipitation de fer peut être remarquée dans les figures 64 et 65.

Dans la région cathodique, avec cathode en fer, il y a formation d'un composé intermétallique uranium/fer, celui-ci pouvant apparaître dispersé sous forme de "précipités" à l'intérieur de l'oxyde. (Figures 66 et 67). Dans le cas des électrodes en titane, celui-ci étant de pureté commerciale courante, il y a formation de nitrure d'uranium à l'interface cathodique.

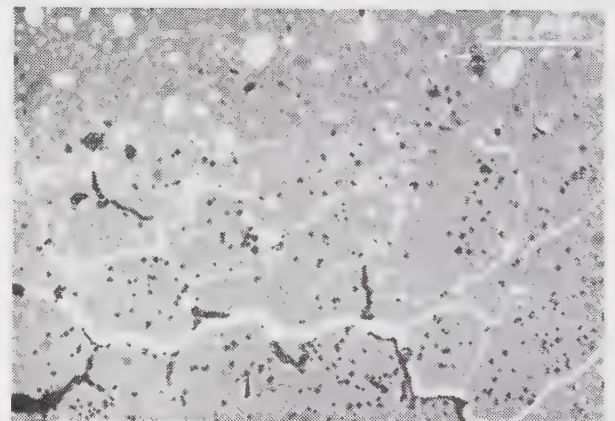


Fig. 64 et 65 — Précipitation de fer dans les joints de grain d' UO_2 dans la zone anodique après électrolyse entre plaques de fer.

III. 5. CONCLUSIONS

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'action d'un champ électrique sur le bioxyde d'uranium à haute température. Les résultats ont montré qu'une importante diffusion de l'oxygène se produit sous l'action de ce champ. Ainsi nous avons mis en évidence, d'une façon définitive, une participation des ions dans la conductibilité électrique de cet oxyde, celle-ci étant reconnue comme essentiellement électronique.

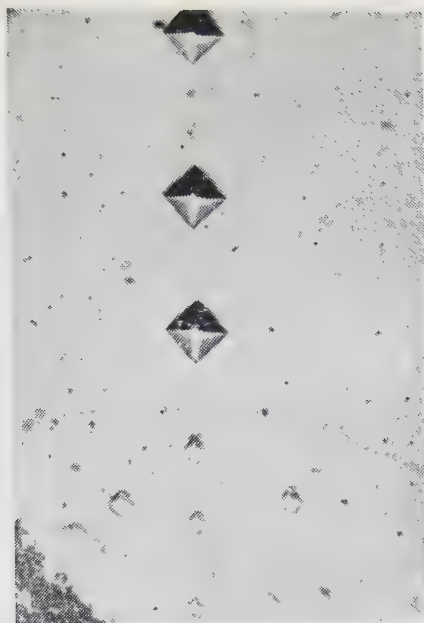


Fig. 66 — Formation d'un composé intermétallique Fe/U à la cathode après électrolyse d' UO_2 entre plaques de fer.

Expériences avec électrodes de platine

Les expériences d'électrolyse réalisées avec électrodes de platine nous ont permis de mesurer le nombre de transport anionique, exprimé par :

$$t = 7,13 \cdot 10^4 \exp(-54\,600/RT).$$

Ce nombre de transport connu, nous avons pu, par l'application de l'équation de NERSNT - EINSTEIN, déterminer la variation du coefficient d'autodiffusion de l'oxygène, en fonction de la température qui satisfait à l'équation :

$$D = 3,8 \exp(-65\,000/RT).$$

L'énergie d'activation qui correspond à nos mesures (65 000 cal/mole) est en bon accord avec celle trouvée par AUSKERN et BELLE (66) (65 300 cal/mole). Le facteur de fréquence, $3,8 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ est cependant plus faible que celui calculé par les auteurs cités ($120 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). Nous avons attribué cet écart à une différence des caractéristiques physiques et chimiques des oxydes utilisés dans les deux travaux.

Un gradient de concentration en oxygène est créé durant les essais d'électrolyse, avec électrodes de platine. Nous avons pu le mesurer dans l'oxyde massif par des mesures de microdureté, une courbe d'étalonnage ayant été établie auparavant. À partir des courbes donnant la variation de l'écart à la stoechiométrie après électrolyse, nous avons proposé une méthode qui permet de calculer approximativement le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde surstoechiométrique. Nous avons donné quelques résultats

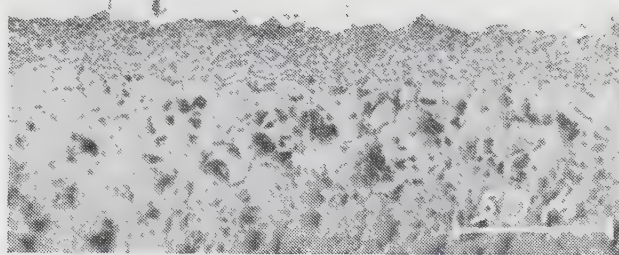


Fig. 67 — Zone cathodique après électrolyse d' UO_2 entre plaques de fer montrant la présence d'un alliage U - Fe dispersé dans l'oxyde au voisinage de l'interface.

correspondant à $\text{UO}_{2,01}$. La méthode pourrait s'appliquer à des compositions ayant des écarts plus importants à la stoechiométrie, à condition d'utiliser des échantillons suffisamment longs pour que la force d'origine chimique puisse être négligée en présence de la force due au champ électrique.

La diffusion de l'oxygène vers l'anode entraînant la formation d'uranium métallique à la cathode, celui-ci s'allie au platine pour former des composés intermétalliques, tels que UPt_5 , UPt_3 et UPt_2 . Il semble aussi que le composé UPt peut se former mais son identification n'a pu être confirmée.

Expériences avec électrodes d'uranium, de fer et de titane.

Ces expériences nous ont confirmé l'existence de la diffusion de l'oxygène.

Dans le cas des électrodes d'uranium, on observe une oxydation importante de l'anode, avec l'apparition d'une nouvelle phase dans la zone cathodique. La formule $\text{UC}_{0,73}\text{O}_{0,27}$ a été proposée pour cette phase, d'après les résultats obtenus aux rayons X et à la microsonde électronique de CASTAING.

Les essais réalisés avec les électrodes de fer et de titane ont conduit aussi à une oxydation importante de l'anode, mais la diffusion de ces métaux dans les joints de grains du bioxyde d'uranium rend l'interprétation des résultats difficile, aucune détermination quantitative n'étant possible.

Signalons enfin que le bioxyde d'uranium, lors de son utilisation en tant que combustible nucléaire, est soumis à des gradients de température qui entraînent la présence d'un champ électrique. Celui-ci pourrait ainsi être responsable d'une migration ionique, le barreau d'oxyde devenant ainsi hétérogène.

ÉTUDE DE LA DIFFUSION SOUS CHAMP ÉLECTRIQUE DANS LE BIOXYDE DE TITANE

IV. 1. INTRODUCTION

L'étude du bioxyde de titane a été entreprise dans le but de mettre en évidence une éventuelle participation des ions dans la conductibilité électrique de ce composé. Nous espérons aussi, pouvoir déterminer la nature de l'espèce diffusante, et, si possible, en mesurer le coefficient de diffusion. Il ne nous a cependant pas été possible de résoudre ce second problème, les résultats, décrits dans ce chapitre, pouvant être expliqués soit par la diffusion de l'oxygène, soit par celle du titane. Remarquons cependant que les conclusions de différentes études réalisées sur l'oxydation du titane sont en général basées sur la diffusion des anions à travers la couche d'oxyde TiO_2 (81), (82), (83). De plus, d'après l'étude des propriétés thermodynamiques d'une part (84) et la détermination des variations des paramètres cristallins et de densité d'autre part (85), il ressort que les défauts présents dans l'oxyde sous-stoechiométrique sont des lacunes anioniques. Signalons aussi que HAUL et DUMBGEN (86) ont étudié la diffusion de l'oxygène dans TiO_2 et ils ont conclu que ce sont les lacunes anioniques qui sont responsables de ce phénomène.

Ainsi, au vu de ces considérations, nous admettrons au cours de notre exposé que l'autodiffusion de l'oxygène est responsable des phénomènes observés.

Rappelons cependant que HURLEN, dans un article déjà cité (31), où il analyse les résultats de différents travaux, montre que ceux-ci pourraient être expliqués à partir d'un modèle contenant à la fois des lacunes anioniques et des ions titane en position interstitielle ou peut-être contenant uniquement ces derniers défauts.

IV. 2. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

L'appareil destiné aux expériences de diffusion sous champ électrique est le même que celui déjà décrit au chapitre III et les essais sont exécutés dans des conditions analogues à celles mises au point pour le bioxyde d'uranium.

Les échantillons sont en général parallélépipédiques, d'une section de 15 à 30 mm² et environ 3 mm de hauteur. Avant d'être soumis aux essais d'électrolyse, ils sont en général recuits sous argon purifié pour qu'ils soient en équilibre avec cette atmosphère lors du traitement de diffusion.

Après les expériences d'électrolyse, les échantillons sont sectionnés perpendiculairement aux plans des électrodes et polis à alumine ou au diamant.

Pour l'étude des échantillons électrolysés, nous avons utilisé la microscopie optique, des mesures de microdureté, la microsonde électronique de CASTAING et l'analyse par les rayons X.

IV. 3. EXPÉRIENCES AVEC ÉLECTRODES DE TITANE ET DE PLATINE

IV. 3. 1. Conditions expérimentales

Ces expériences sont réalisées sous atmosphère d'argon purifié, à des températures comprises entre 800 et 1 100°C.

La densité du courant est de l'ordre de 30 à 40 A/cm². Quelques essais ont été réalisés avec des échantillons présentant une porosité importante (environ 80% de la densité théorique) la densité du courant atteignant 60 à 70 A/cm².

En effet, dans le cas des échantillons compacts, il était difficile de dépasser 40 A/cm², le claquage se produisant souvent pour des densités de courant plus élevées, même à des températures de l'ordre de 1 000°C. Dans les échantillons poreux, il semble que la conductivité superficielle joue un rôle important. Les valeurs de la conductivité électrique de ces échantillons n'étaient pas reproductibles, mais d'après quelques mesures, on aurait $\sigma \simeq 4$ à $6 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ à 1 000°C, contre $\sigma = 1,6 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ dans le cas de l'oxyde compact. Ainsi, dans les essais avec des échantillons poreux, il est possible d'atteindre des densités de courant de l'ordre de 70 A/cm² ou même au-delà.

IV. 3. 2. Résultats expérimentaux

IV. 3. 2. 1. Électrodes en titane

Les expériences avec électrodes en titane ont montré qu'une diffusion importante se produit lors du passage d'un courant électrique continu à haute température à travers le rutile. Comme nous l'avons signalé au début de ce chapitre, nous n'avons pas assez d'éléments permettant de nous prononcer en faveur de la diffusion du titane ou de l'oxygène, mais, en tenant compte des principaux résultats de la littérature nous admettons que la diffusion des anions est responsable des effets observés au cours de nos expériences.

Ces effets correspondent à une oxydation de la plaque anodique avec formation de sous-oxydes de titane ou même de titane métallique dans la zone cathodique. Dans le cas des échantillons poreux, le phénomène est plus accentué, ce qui pourrait s'expliquer par une diffusion superficielle de l'oxygène dans les pores qui exigerait une énergie d'activation inférieure à celle nécessaire pour la diffusion en volume ou même pour la diffusion intergranulaire. En fait, dans le cas des échantillons poreux, malgré les valeurs plus élevées de la densité du courant, le champ électrique "global" est inférieur à celui appliqué aux échantillons compacts en raison de la plus faible conductivité de ces derniers. Ainsi, à 1 000°C, pour $j = 70 \text{ A/cm}^2$ et $\sigma = 5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, on a $E = 14 \text{ V cm}^{-1}$, tandis que dans le cas d'un échantillon compact on aurait à la même température et avec $j = 40 \text{ A/cm}^2$ $E = 25 \text{ V cm}^{-1}$. Dans les expériences avec des pastilles poreuses il est cependant difficile de connaître exactement la valeur du champ électrique en un point donné de l'échantillon, par suite de la distribution non uniforme du courant. En réalité, la valeur réelle de ce champ doit être supérieure à celle calculée ci-dessus (14 V cm^{-1}).

La figure 68 montre la zone cathodique correspondant à une expérience réalisée à 1000°C. On peut remarquer de bas en haut : le titane formé à la cathode, TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 et peut-être des oxydes de la série $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ et, finalement, TiO_{2-x} . Un diagramme de poudre correspondant à cette zone s'est montré complexe et nous n'avons pas identifié toutes les raies. Nous avons cependant trouvé des raies correspondant à tous les composés signalés ci-dessus. Les raies non identifiées pourraient correspondre à des composés du type $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, connus pour $n = 4$ à 10 (32) et peut-être même à des composés de cette série ayant des valeurs de n supérieures à 10.

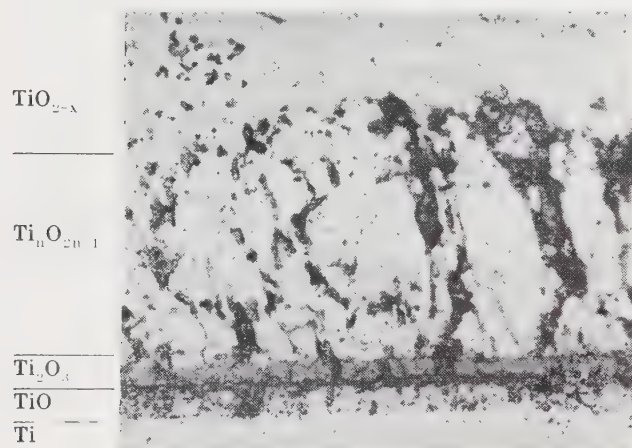


Fig. 68 — Micrographie montrant la zone cathodique après électrolyse du rutile poreux entre électrodes de titane à 1000°C (durée 50 h)

Pour des températures inférieures à 900°C environ, nous n'observons plus dans la zone cathodique la même série de sous oxydes. La figure 69 montre cette région et l'on peut remarquer la présence d'un liséré de titane métallique et d'une mince couche de Ti_2O_3 (identifié par diffractométrie) entre le bioxyde et la cathode.

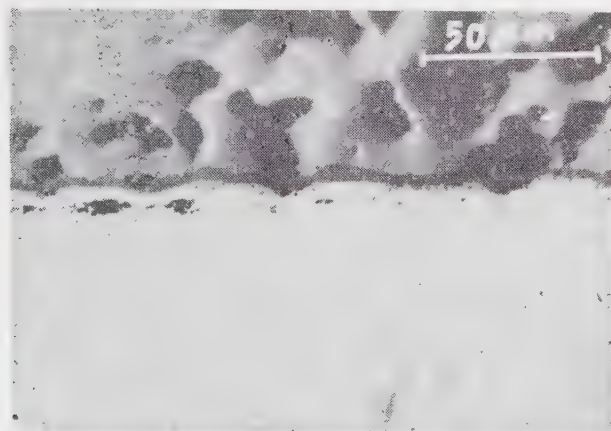


Fig. 69 — Micrographie montrant la zone cathodique après électrolyse de TiO_2 entre plaques de titane à 900°C (durée 36 h)

En ce qui concerne la région anodique, dans les essais à des températures élevées ($\theta > 900^\circ\text{C}$) elle est en général trop perturbée et il est difficile de se rendre compte de l'effet du passage du courant électrique. Par contre, pour des températures plus faibles, on observe une oxydation importante de la plaque de titane. En réalité il faut tenir compte de l'oxydation provoquée par les traces d'oxygène de l'atmosphère ($\text{Po}_2 \simeq 10^{-3} \text{ mm Hg}$). Dans la zone intéressée par le passage du courant, la couche d'oxyde est nettement plus épaisse, comme le montre la figure 70, correspondant à un essai à 820°C. La cathode, par contre, reste intacte, aucune formation d'oxyde n'ayant lieu à l'aplomb de la pastille d'oxyde, même pour des températures élevées (1000°C) (figure 71).

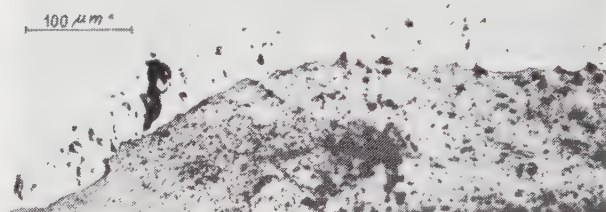


Fig. 70 — Oxydation de la plaque anodique au cours d'un essai d'électrolyse de TiO_2 entre électrodes de titane.

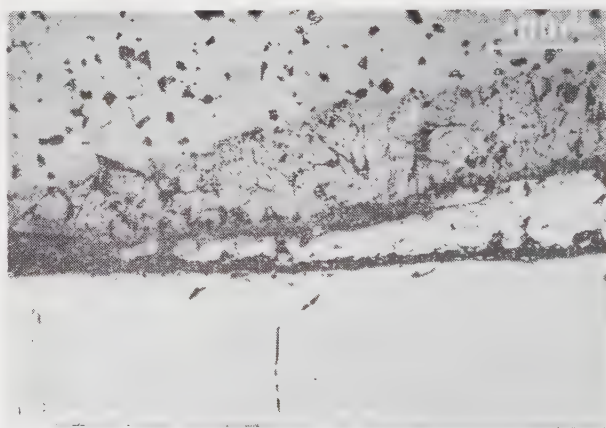


Fig. 71 — Micrographie montrant la plaque cathodique en titane après électrolyse de TiO_2 : pas de formation d'oxyde.

La réduction de l'oxyde TiO_2 étant possible par le titane nous avons voulu vérifier si la présence de sous-oxyde et même de titane métallique à la cathode ne résultait pas de la dissolution de l'oxygène dans la plaque cathodique. (Rappelons que la solubilité de l'oxygène dans le titane peut atteindre 34% en atomes environ).

Aussi avons nous dosé le titane dans les plaques cathodique et anodique en nous servant du microanalyseur à sonde électronique. La figure 72 traduit les

cette différence de couleur correspond à une variation de l'écart à la stoechiométrie.

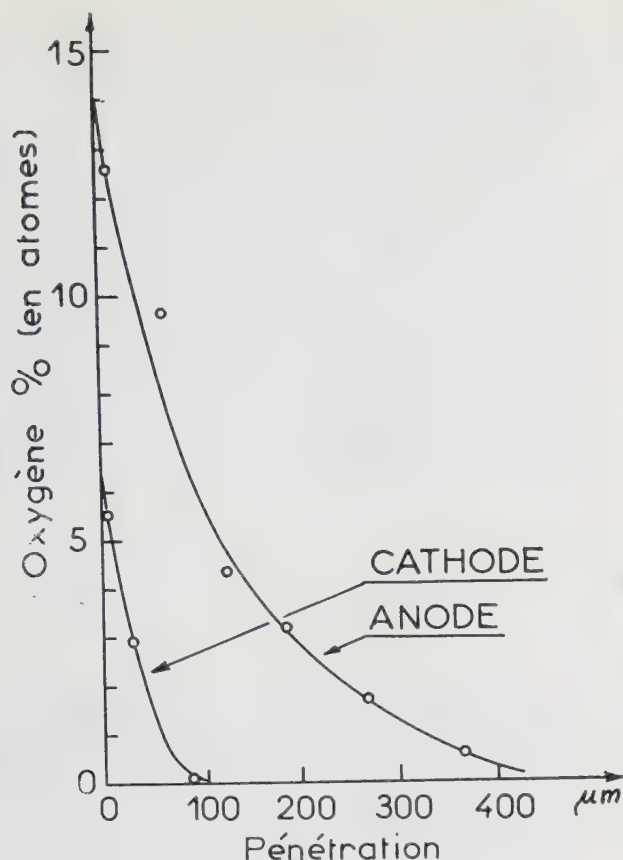


Fig. 72 — Concentration en oxygène dans les plaques anodique et cathodique après électrolyse de TiO_2 entre électrodes de titane.

résultats obtenus. On remarque que la quantité d'oxygène présent dans la plaque cathodique ne peut pas être responsable de l'apparition de sous-oxydes et de titane métallique. Par contre, dans la plaque anodique la quantité d'oxygène dissous est relativement importante, la teneur atteignant à l'interface 13 à 14% (en atomes), ce qui correspondrait à la surstructure Ti_6O signalée par différents auteurs (87), (88). La figure 73 montre aussi, grâce à des empreintes de microdureté, la différence de comportement entre l'anode et la cathode en ce qui concerne la quantité d'oxygène dissous. (En effet, la présence d'oxygène accroît la dureté du titane).

Dans le cas de l'oxyde compact, les effets du passage du courant semblent moins importants. Ainsi, pour une densité de courant de 30 A/cm^2 à 900°C , on n'observe pratiquement pas de formation de sous-oxydes à la cathode. L'examen aux rayons X a cependant indiqué la présence des phases du type $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ dans cette zone. La plaque anodique est oxydée mais on n'observe pas de formation importante d'oxyde. Il est cependant certain que le champ électrique provoque une diffusion et, d'ailleurs, l'existence d'un gradient de concentration en oxygène peut être remarquée dans la figure 74.

L'oxyde présente en effet, après électrolyse une couleur grise du côté de l'anode et noire dans la zone cathodique. Comme nous l'avons vu au chapitre II,

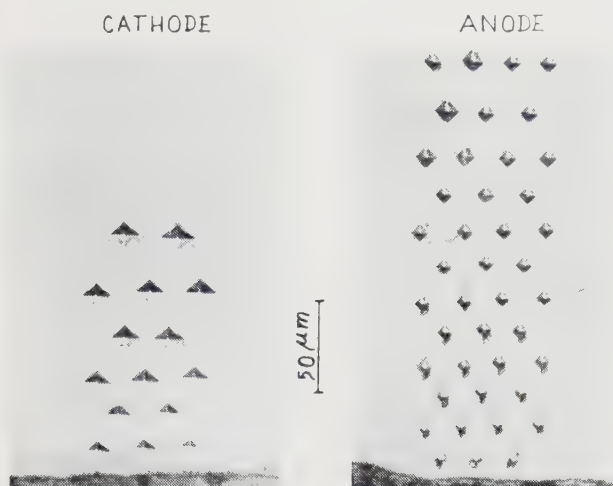


Fig. 73 — Micrographie mettant aussi en évidence, par dureté, la plus forte concentration en oxygène dans la plaque anodique en titane.



Fig. 74 — Photographie d'un échantillon de TiO_2 après électrolyse: la zone cathodique est noire.

IV. 3. 2. 2. Électrodes de platine.

Dans les essais avec électrodes de platine, les résultats sont pratiquement identiques, qu'il s'agisse de l'oxyde poreux ou compact. Du côté cathodique, il y a formation des sous-oxydes $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, mais leur identification précise n'est pas possible, les diagrammes de rayons X étant en général trop flous pour que l'on puisse faire des mesures précises. La présence de ces sous-oxydes peut s'expliquer par la diffusion de l'oxygène vers l'anode sous l'action du champ électrique. Une autre preuve de l'action du champ électrique est le fait que, par réoxydation des pastilles soumises au traitement de diffusion, nous avons montré que celles-ci ont, après électrolyse, une composition globale donnée par la formule $\text{TiO}_{1.94} \pm 0.01$. Or, comme nous l'avons vu au chapitre II, la composition en équilibre avec l'atmosphère d'argon purifié (dans laquelle les expériences d'électrolyse ont lieu) à 1000°C correspond à la formule $\text{TiO}_{1.990}$. Enfin, signalons que les dosages réalisés à la microsonde électronique ont révélé la présence de 1 à 2% (en poids) de titane dans le platine à l'interface cathodique.

IV. 3. 3. Interprétation des résultats

Les résultats que nous venons de décrire ne s'expliquent que si l'on admet la diffusion, soit du titane soit de l'oxygène sous l'action du champ électrique. Comme nous l'avons déjà dit, c'est la diffusion de l'oxygène que nous considérons comme responsable des phénomènes observés, bien que la diffusion du titane ne soit pas exclue, surtout aux températures élevées.

Dans le cas de l'oxyde poreux, l'effet plus important du passage du courant a été expliqué par une diffusion superficielle dont l'énergie d'activation serait inférieure à celle qui caractérise la diffusion en volume. D'après HAUL et DUMBGEN (86) l'énergie d'activation d'autodiffusion de l'oxygène en volume est de 60 Kcal/mole. Le fait que les effets observés dans les essais avec l'oxyde compact soient moins importants pourrait être du à la présence d'un gradient chimique, la force qui en résulte tendant à équilibrer celle due au champ électrique. Étant donné que le gradient de concentration n'est pas connu et que nous ne connaissons pas non plus la conductivité de l'oxyde pour de différents écarts à la stoechiométrie, il nous est impossible de calculer ces deux forces.

Rappelons enfin que les résultats concernant les expériences d'électrolyse avec électrodes en titane nous permettent de penser à une éventuelle possibilité de protection du titane contre l'oxydation. En effet, ces expériences ont montré que la quantité d'oxygène dissous dans la cathode lors de l'électrolyse est très faible, aucune formation d'oxyde ne se produisant pendant l'expérience sur la plaque cathodique.

IV. 4. EXPÉRIENCES AVEC ÉLECTRODES DE FER

IV. 4. 1. Résultats expérimentaux

Afin d'essayer d'avoir des éléments supplémentaires, nous permettant de mieux comprendre la diffusion sous champ électrique dans le rutile, nous avons réalisé quelques expériences avec électrodes de fer à des températures comprises entre 800 et 1000°C. Cependant, ces essais ne nous ont pratiquement pas permis de tirer de nouvelles conclusions. En effet, du passage du courant électrique résulte une dissolution de la plaque anodique avec formation d'ilménite, FeTiO_3 (fig. 75). En même temps une précipitation importante de métal se produit dans la couche d'ilménite. Ce composé a été identifié à l'aide des rayons X, mais étant donné la similitude de son diagramme avec celui de l'hématite, Fe_2O_3 (89), nous avons confirmé le résultat par analyse du fer et du titane à la microsonde électronique. De même, les précipités métalliques ont été identifiés aux rayons X comme étant du fer. Les analyses réalisées à la microsonde n'ont pas révélé la présence de titane en solution dans le fer.

La couche d'ilménite se formant sous l'action du champ électrique, ce composé présente une structure basaltique dans une section normale aux plans des électrodes. La micrographie de la figure 76, prise en lumière polarisée, montre un exemple de cette structure. On peut remarquer que certains grains traversent pratiquement toute l'épaisseur de la bande de FeTiO_3 .

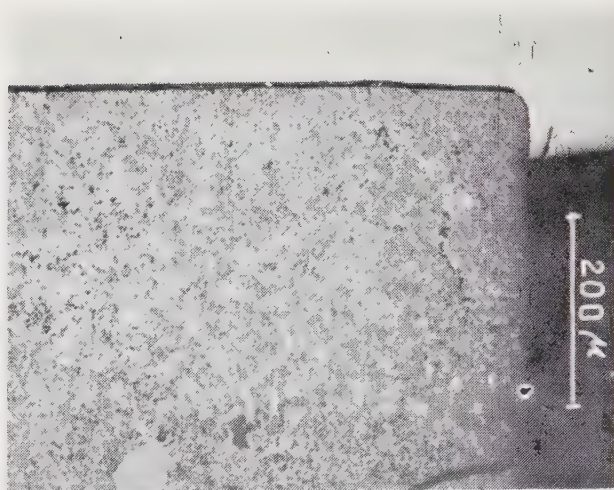


Fig. 75 — Électrolyse de TiO_2 entre électrodes de fer: Pénétration dans la plaque anodique, formation de FeTiO_3 et précipitation de fer dans ce composé.

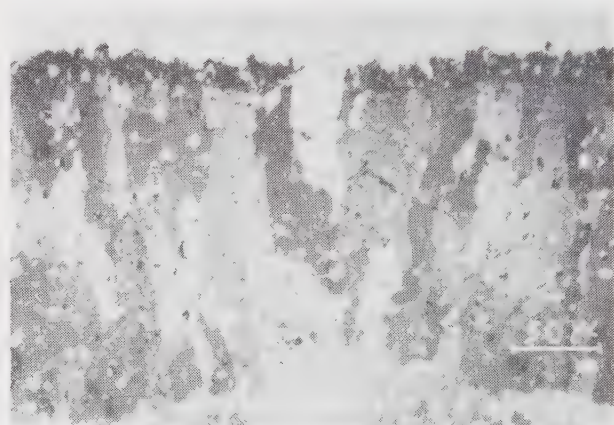


Fig. 76 — Structure basaltique de l'ilménite (FeTiO_3) dans une section normale aux plans des électrodes.

Une section de cette couche parallèle aux électrodes montre, en lumière polarisée, une structure équiaxe (fig. 77).

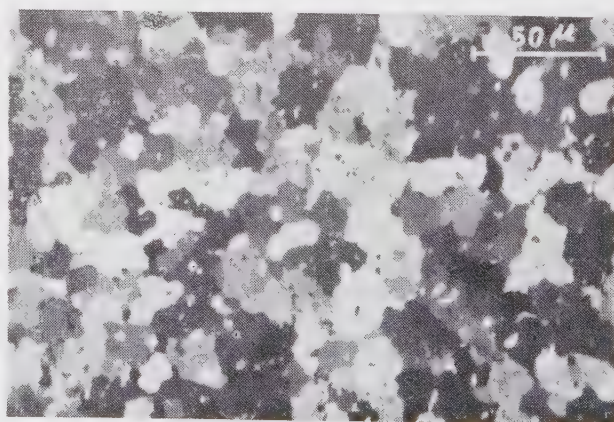


Fig. 77 — Structure équiaxe de l'ilménite dans une section normale au flux de diffusion.

La plaque cathodique, au contraire de l'anode, ne subit aucune transformation et nous n'y avons pas détecté la présence de titane par des essais de microdureté. Signalons d'ailleurs que la solubilité du titane dans le fer est très faible ($\sim 0,35\%$ en poids à 1100°C) (90).

L'oxyde de la zone cathodique présente un écart à la stoechiométrie supérieur à celui de l'oxyde de départ ($\text{TiO}_{1,990}$). En effet, un diagramme DEBYE-SCHERRER indique la présence de quelques raies de la série $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$.

IV. 4. 2. Essai d'interprétation des résultats

D'après ces résultats, il semblerait que l'ilménite formée dans la zone anodique résulte de la diffusion simultanée du fer et de l'oxygène.

En effet, les essais réalisés avec fils marqueurs interposés avant électrolyse entre l'anode et l'échantillon de bioxyde de titane ont montré que ces fils se retrouvent, après l'expérience, à l'interface FeTiO_3 /anode (fig. 78). Or, ce résultat est le même observé par DESMARESCAUX dans les expériences d'électrolyse de FeO entre plaques de fer (16), les cations étant l'espèce diffusante dans cet oxyde. Ainsi, dans le cas de l'ilménite, il semble que c'est l'ion Fe^{2+} qui diffuse le plus vite.

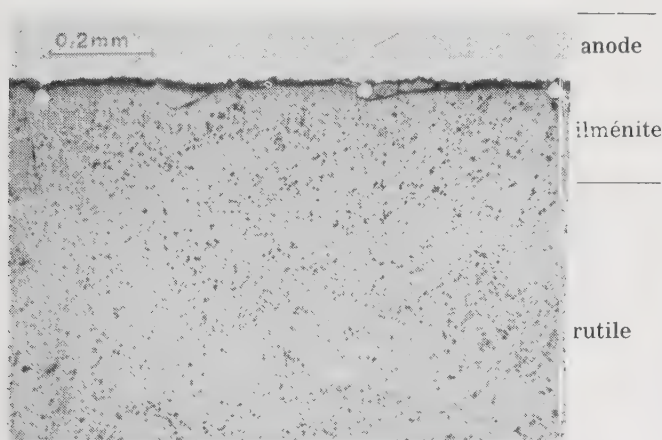


Fig. 78 — Micrographie montrant la position des marqueurs placés initialement entre l'anode en fer et la pastille de TiO_2 .

Pour que ce nouveau composé puisse se former, il faut qu'il y ait aussi un apport d'oxygène. En effet, sa formule chimique peut s'écrire FeO TiO_2 . Il faut donc un nombre d'anions O^{2-} égal à celui des cations Fe^{2+} pour oxyder le fer (en réalité il se peut qu'un écart à la stoechiométrie existe, mais en première approximation le raisonnement ci-dessus est valable). Étant donné que dans nos essais le poids de l'ensemble échantillon-électrodes est sensiblement le même avant et après électrolyse, cet oxygène ne peut provenir que de la zone cathodique où le bioxyde de titane augmente son écart à la stoechiométrie par rapport à celui de départ.

Si l'on considère la pénétration dans la plaque anodique, on peut calculer la quantité d'oxygène nécessaire pour produire cette dissolution. Étant donné qu'une partie du fer réapparaît sous forme métallique dans la couche de FeTiO_3 , la quantité d'oxygène effectivement mise en jeu sera ainsi inférieure à celle qui correspondrait à la dissolution observée de la plaque anodique. La quantité de fer précipité n'étant pas connue, on ne peut faire un calcul exact de cet apport d'oxygène à la région anodique. Approximativement, il est cependant possible de vérifier que cette quantité d'oxygène correspond à un écart à la stoechiométrie vraisemblable dans l'oxyde de la zone cathodique.

Dans le cas de la figure 75, par exemple, nous avons une pénétration dans l'anode de $8 \cdot 10^{-2}$ cm environ, ce qui correspond, par unité de surface, à $6,32 \times 10^{-2}$ g de fer. La masse d'oxygène équivalente est égale à $1,40 \times 10^{-2}$ g. Dans le cas présent, la couche d'oxyde de titane non transformée en ilménite a une épaisseur de 3,17 mm (fig. 79), ce qui correspond à environ 1,346 g de rutil par unité de surface. La perte de $1,40 \times 10^{-2}$ g d'oxygène par cet oxyde correspondrait à une composition finale moyenne donnée par la formule $\text{TiO}_{1,934}$. En réalité, l'écart moyen à la stoechiométrie doit être moins important, étant donné qu'une partie du fer dissous à l'anode réapparaît sous forme métallique. Ainsi, la composition moyenne trouvée pour l'oxyde non transformé en ilménite présente un écart à la stoechiométrie capable de justifier la présence d'oxydes de la série $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ dans la zone cathodique comme le montre l'examen aux rayons X. De plus, nous avons vu que dans le cas des expériences avec électrodes de platine la composition globale de l'oxyde après électrolyse correspondait à la formule $\text{TiO}_{1,94 \pm 0,01}$.

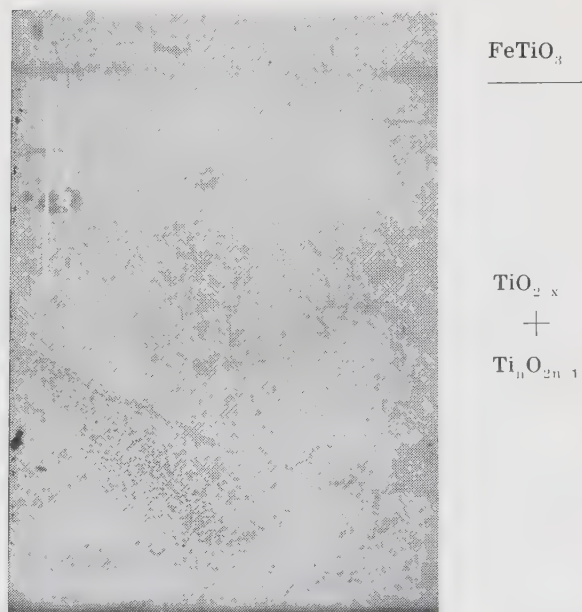


Fig. 79 — Macrographie montrant la bande d'ilménite formée dans la zone anodique et le rutil non transformé.

IV. 5. CONCLUSIONS

Expériences avec électrodes de titane et de platine

Dans ce chapitre nous avons essentiellement mis en évidence la participation des ions dans la conductibilité électrique du bioxyde de titane, le rutile. Ce résultat a été atteint par la réalisation d'expériences d'électrolyse à haute température (entre 800 et 1100°C) entre électrodes de titane et de platine.

En effet, les essais avec électrodes de titane ont conduit à une oxydation de la plaque anodique avec l'apparition à la cathode de sous-oxydes de titane et de titane métallique. Ces effets sont plus prononcés dans les expériences avec un oxyde poreux, ce qui pourrait être dû à une diffusion superficielle de l'oxygène.

En qui concerne la plaque cathodique, nous avons montré que la quantité d'oxygène qui y est dissoute est très faible par rapport à celle qui se trouve en solution dans l'anode. Ce fait montre ainsi une éventuelle possibilité de protection du titane contre l'oxydation par l'action d'un champ électrique.

Nos expériences ne nous ont pas permis de déterminer la nature des ions diffusant de façon prédominante, mais la considération de différents résultats de la littérature nous permet de penser à la diffusion de l'oxygène plutôt que du titane, au moins dans le domaine des basses températures (au-dessous de 900°C environ).

Les expériences avec électrodes de platine ont conduit à la formation d'oxydes de la série Ti_nO_{2n-1} dans la zone cathodique, avec une faible dissolution de titane dans la cathode (1 à 2% à l'interface TiO_2 /électrode). Dans la zone anodique l'oxyde garde sa composition d'équilibre avec l'atmosphère environnante (argon purifié par la vapeur de magnésium).

Expériences avec électrodes de fer.

Dans le but de mieux comprendre la diffusion dans le rutile, nous avons réalisé quelques essais avec électrodes en fer. Les résultats ne nous ont pas permis de tirer des nouvelles conclusions concernant le mécanisme de diffusion. En effet, la diffusion de l'oxygène (ou du titane) entraîne une oxydation de la plaque anodique, avec formation d'une bande d'ilménite, $FeTiO_3$, entre l'anode et le rutile. D'après nos résultats, le développement de ce nouveau composé se ferait d'une part par la diffusion du fer à travers la couche d'ilménite en formation et d'autre part par la diffusion de l'oxygène dans le rutile.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Dans ces "Conclusions Générales", nous insisterons plus particulièrement sur les résultats essentiels de notre travail.

1 — Cas du Bioxyde d'uranium — UO_2

— Les mesures de la conductivité électrique σ de cet oxyde en fonction de la température et de l'écart à la stoechiométrie nous ont permis de vérifier que le produit σT est proportionnel à $\exp(-E/kT)$, T étant

la température absolue, E l'énergie d'activation et k la constante de BOLTZMANN. Ce résultat est en accord avec le mécanisme de conduction par "petits polarons", qui serait ainsi applicable à ce composé. En particulier, dans le cas de l'oxyde stoechiométrique, nous avons trouvé :

$$\sigma T = 1868 \exp(-0,22/kT) \text{ pour } \theta < 900^\circ\text{C}.$$

$$\text{ci } \sigma T = 6208 \exp(-0,34/kT) \text{ pour } \theta > 900^\circ\text{C}.$$

— Ces mesures, dans le cas des oxydes surstoechiométriques, UO_{2+x} , pour $0 < x < 0,15$, nous ont permis aussi de retracer la limite des domaines des phases $UO_{2+x}/UO_2 + U_4O_9$ par suite de l'existence d'une discontinuité dans la variation de σ en fonction de la température au point correspondant au début de la précipitation d' U_4O_9 .

— Les essais d'électrolyse de UO_2 à haute température avec des électrodes de platine, uranium, fer et titane ont montré que lors de ces expériences une diffusion importante de l'oxygène se produit. Ceci correspond ainsi à une participation non négligeable des anions dans la conductivité électrique de cet oxyde, celle-ci étant essentiellement électronique.

— Dans le cas des expériences avec électrodes de platine la création d'un gradient de concentration en oxygène entre la cathode et l'anode lors des électrolyses a été mise en évidence micrographiquement et à l'aide des rayons X. Des mesures de microdureté nous ont permis de déterminer, à partir d'une courbe d'étalonnage établie préalablement, par microdureté sur des mélanges UO_2/U_4O_9 , ce gradient de concentration dans l'oxyde massif.

— Dans les expériences avec électrodes de platine nous avons observé, dans la zone cathodique, la formation de divers composés intermétalliques $U - Pt$, identifiés à la sonde électronique de CASTAING. La connaissance de la quantité d'uranium présent à la cathode nous a permis de calculer le nombre de transport anionique dans l'oxyde stoechiométrique. Nos résultats satisfont à l'équation :

$$t = 7,13 \cdot 10^4 \exp(-54\,600/RT).$$

— Le nombre de transport connu, nous avons utilisé l'équation de NERNST-EINSTEIN et calculé le coefficient de diffusion de l'oxygène. Nos résultats obéissent à la relation :

$$D = 3,8 \exp(-65\,000/RT).$$

— Nous avons montré que les expériences avec électrodes de platine peuvent permettre un calcul approché du coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde surstoechiométrique. Nous avons donné quelques exemples dans le cas d'un oxyde correspondant à la formule $UO_{2,01}$.

— Les essais avec électrodes d'uranium, de fer et de titane ont montré essentiellement l'existence d'une importante oxydation de la plaque anodique par suite du passage du courant électrique à travers l'échantillon de UO_2 .

2 — Cas du Bioxyde de titane — TiO_2

— Les mesures de la conductivité électrique du rutile fritté ont indiqué l'existence de deux domaines de variation de la conductivité en fonction de la température, le passage de l'un à l'autre se situant vers 700°C .

Les résultats trouvés satisfont aux équations suivantes :

$$\sigma = 6,025 \exp (-0,143/kT) \quad (\theta > 700^\circ\text{C}).$$

$$\text{et } \sigma = 1,178 \exp (-0,0093/kT) \quad (\theta < 700^\circ\text{C}).$$

Les résultats trouvés satisfont aux équations suitrodes de titane, de platine et de fer ont montré qu'une diffusion importante se produit sous l'action du champ électrique. La nature de l'espèce diffusante dont la mobilité est plus importante n'a pu être précisée.

— Dans les essais avec électrodes de titane, le passage du courant entraîne une oxydation importante de l'anode, la cathode restant intacte après les électrolyses.

— Avec électrodes en platine l'électrolyse semble être freinée par la création d'un gradient de concentration : la force d'origine chimique qui en résulte tendrait à équilibrer celle d'origine électrique.

— Dans les essais avec électrodes de fer, on observe la formation de l'ilménite, FeTiO_3 , dans la zone anodique. La diffusion de l'oxygène (ou du titane) dans le rutile d'une part et la diffusion du fer dans l'ilménite d'autre part pourraient être responsables de la formation de ce dernier composé.

Enfin d'un point de vue plus général, signalons que les expériences d'électrolyse d'une substance à l'état solide à haute température peuvent être très significatives en apportant des éléments d'information nouveaux sur les propriétés du composé étudié, en liaison par exemple avec les problèmes d'oxydation des métaux. Cependant, il n'est pas exclu dans certains cas, dont TiO_2 est un exemple, qu'on puisse se heurter à des difficultés d'interprétation des résultats expérimentaux dans le cas surtout où se forment plusieurs types d'oxyde.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) A. J. DEKKER — Solid State Physics — Prentice Hall Inc. — 6ème impression (1962).
- 2) F. SEITZ — Modern Theory of Solids, Mc Graw-Hill New York — London (1949).
- 3) Y. ADDA et J. PHILIBERT, La Diffusion dans les Solides. Presses Universitaires de France (1966).
- 4) L. S. DARKEN et R. W. GURRY, J. Amer. Chem. Soc. **67**, (1945), 1399.
- 5) J. BELLE, Proc. of the 2nd United Nations Intern. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy. Genève — 1 — 13 Sept. 1958 — Vol. 6 P/2404.
- 6) J. F. MARIN, H. MICHAUD et P. CONTAMIN, Comptes Rendus Ac. Sc. Paris **264** — Série C (1967) 1633.
- 7) P. E. GODDARD et F. URBACH, J. Chem. Phys. **20**, (1952), 1975.
- 8) J. CAEBANE, Thèse — Paris (1962).
- 9) E. L. NAGAEV, Soviet Physics — Solid State — **4**, (1963) — 1611.
- 10) Ph. DESMARESCAUX, J. P. BOCQUET et P. LACOMBE, Colloque International du C. N. R. S. — Bull. Soc. Chim. France (1965) 1106.
- 11) J. P. BOCQUET, W. DORNELAS et P. LACOMBE, Acta Technica Belgica P VII — (1967) — 11.
- 12) J. P. BOCQUET et P. LACOMBE, Comptes Rendus Acad. Sc. Paris — **262**, (1966) — 914.
- 13) J. GUNDERMANN et C. WAGNER, Z. Phys. Chem. (B) **37**, (1937) — 155.
- 14) W. D. KINGERY, J. PAPPIS, M. E. DOTY et D. C. HILL, J. Am. Ceram. Soc. **42**, (1959) — 393.
- 15) G. BÉRANGER et P. LACOMBE, Rev. Hautes Températures et Refractaires **3** (1966) — 235.
- 16) Ph. DESMARESCAUX, Thèse, Paris (1964).
- 17) P. J. JORGENSEN, J. Electrochemical Soc. **110**, (1963) 461.
- 18) P. J. JORGENSEN, General Electric Laboratory — Report n.º 62 — RL — 3 004 M (1962).
- 19) C. TUBANDT, S. EGGERT et G. SCHIBBE, Z. Anorg. Allgem. Chem. **117** (1921) 1.
- 20) D. MAPOTHER, H. N. CROOKS et R. MAURER, J. Chem. Phys. **18**, (1950) 1231.
- 21) M. CHEMLA — Ann de Chimie et Physique I — Série 13 (1956) 959.
- 22) B. T. M. WILLIS. Nature. (Londres) **197** (1963) 755.
- 23) H. HERRING et P. PERIO. Bul. Soc. Chim. France **19**, (1952) 351.
- 24) L. LYND, W. A. YOUNG, J. S. MOHL et G. G. LIBOWITZ. Non Stoichiometric Compounds — Advances in Chemistry Series. n.º 39 — 141st Meeting of Am. Chem. Soc. (1963) 58.
- 25) C. F. MILLER, U. MERTON et J. T. PORTER. General Atomic Division, General Dynamic Corp. San Diego — Calif. G.A. 1896 (1961).
- 26) J. A. CHRISTENSEN — General Electric Handford Lab. Quarterly Report H.W. **76** 306 (1963).
- 27) J. L. BATES — General Electric Handford Lab. Report H.W. **82** 263 (1964).
- 28) J. L. BATES — Ionic Diffusion in High Temperature Uranium Dioxide. IAEA Symp. on Thermodynamics with Emphasis on Nuclear Material and Transport in Solids (Vienne 1965). SM 66/67.
- 29) W. DORNELAS et P. LACOMBE, J. Mat. Nucl. **21**, (1967) — 100.
- 30) W. H. BAUR, Acta Cryst. **9** (1956) 515.
- 31) T. HURLEN, Acta Chem. Scand. **13** (1959) 365.
- 32) S. ANDERSSON, B. COLLÉN, U. KUYLENSTIERNA et A. MAGNÉLI, Acta Chem. Scand. **11** (1957) 1641.
- 33) M. D. EARLE, Phys. Rev. **61** (1942) 56.
- 34) F. A. GRANT, Rev. Modern Phys. **31** (1959) 646.

- 35) D. C. CRONEMEYER, Phys. Rev. **87** (1952) 876.
- 36) B. E. SCHANER, J. Mat. Nucl. **2**, (1960) 110.
- 37) K. A. PEAKALL et J. E. ANTILL, J. Mat. Nucl. **2** (1960) 194.
- 38) R. M. BURD et G. W. GOWARD, W. A. P. D. — U.S.A. Rep. 205 (1959).
- 39) R. H. TUXWORTH et W. EVANS, J. Mat. Nucl. **3**, (1959) 302.
- 40) W. MEYER, Z. Elektrochem. **50**, (1944) 274.
- 41) R. K. WILLARDSON, J. W. MOODY et J. L. GOERING, J. Inorg. Nucl. Chem. **6**, (1958) 19.
- 42) S. ARONSON, J. E. RULLI et B. E. SCHANER, J. Chem. Phys. **35**, (1961) 1382.
- 43) P. NAGELS, J. DEVREESE et M. DENAYER, J. Appl. Phys. **35**, (1964) 1175.
- 44) R. A. WOLFE, W.A.P.D. 270 (1963).
- 45) R. R. HEIKES et W. D. JOHNSTON, J. Chem. Phys. **26**, (1957) 582.
- 46) L. F. van der PAUW, Rev. Tech. Philips **20**, (1958/59) 234.
- 47) F. GRONVOLD, J. Inorg. Nucl. Chem. **1**, (1955) 359.
- 48) H. KONOLL et U. KUNHOLD — Naturwissenschaften **44**, (1957) 394.
- 49) J. BARKSDALE, Titanium — Ronald Press Company New York — (1944) p. 57.
- 50) G. VAGNARD, 2ème Thèse — Le frittage des oxydes — Paris (1955).
- 51) W. M. HIRTHE et O. BRITTAİN, J. Amer. Ceram. Soc. **46**, (1963) 411.
- 52) W. A. WEYL et T. FORLAND, Ind. Chem. **42**, (1956) 257.
- 53) E. H. GREENER, F. J. BARONE et W. M. HIRTHE, J. Amer. Ceram. Soc. **48**, (1965) 623.
- 54) J. YAHIA, Phys. Rev. **130**, (1963) 1711.
- 55) D. C. CRONEMEYER, Phys. Rev. **87**, (1952) 876.
- 56) A. von HIPPEL, J. KALNAJS et W. B. WESTPHAL, J. Phys. Chem. Solids **23**, (1962) 779.
- 57) M. CHE, C. NACCACHE, B. IMELIK et M. PRETRETRE, Comptes Rendus Acad. Sc. Paris **264**, (1967) Série C, 1901.
- 58) Ph. DESMARESCAUX et P. LACOMBE, Mém. Scient. Rev. Mét. **60**, (1963) 899.
- 59) A. PORNEUF, Rapport CEA n.º 2104 (1960).
- 60) R. P. ELLIOT, Constitution of Binary Alloys. Mc Graw-Hill Inc. (1965) p. 752.
- 61) T. J. HEAL et G. I. WILLIAMS, Acta Cryst. **3**, (1955) 494.
- 62) Y. ADDA, M. BEYELER, A. KIRIANENKO et F. MAURICE, Mém. Scient. Rev. Mét. **58 bis**, (1961) 718.
- 63) F. CLAISSE et H. P. KÖNIG, Acta Met. **4**, (1956) — 650.
- 64) B. BELBEOCH, C. PIEKARSKI et P. PÉRIO, Acta Cryst. **14**, (1961) 837.
- 65) J. B. NELSON et D. P. RILEY, Proc. Phys. Soc. **57**, (1945) 160.
- 66) A. B. AUSKERN et J. BELLE, J. Mat. Nucl. **3**, (1961) 311.
- 67) ALCOCK et Mc NAMARA — Ionic Diffusion in High Temperature Uranium Dioxide IAEA Sym. on Thermodynamics with Emphasis on Nuclear Material and Transport in Solids (Vienne 1965) — SM 66/36.
- 68) J. F. MARIN, H. MICHAUD et P. CONTAMIN, Comptes Rendus Acad. Sc. Paris **264**, (1967) Série C, 1633.
- 69) A. E. LIDIARD, J. Mat. Nucl. **19**, (1966) 106.
- 70) R. W. URE, Jr., J. Chem. Phys. **26**, (1957) 1363.
- 71) S. ARONSON et J. BELLE, J. Chem. Phys. **29**, (1958) 151.
- 72) J. S. ANDERSON, Proc. Roy. Soc. **A 185**, (1946)
- 73) S. ARONSON, R. B. ROOF et BELLE, J. Chem. Phys. **27**, (1957) 137.
- 74) J. F. LAURENT et J. BENARD, J. Phys. Chem. Solids **7**, (1958) 218.
- 75) L. W. BARR, I. M. HOODLESS, J. A. MORRISON et R. RUDHAM, Trans. Far. Soc. **56**, (1960) 697.
- 76) K. COMPAAN et Y. HAVEN, Trans. Far. Soc. **54**, (1958) 1498.
- 77) R. J. THORN et G. H. WINSLOW, Proc. Symp. on Thermodynamics with Emphasis on Nuclear Material and Atomic Transport in Solids — IAEA — Vienne 1965 — SM 66/82, 213.
- 78) J. J. KATZ et E. RABINOVITCH, The Chemistry of Uranium — Part I, Mc Graw-Hill — New York — London (1951).
- 79) B. FRANÇOIS et J. J. BACMANN — Communication privée.
- 80) F. ANSELIN, G. DEAN, R. LORENZELLI et R. PASCARD, Symp. on Carbides in Nuclear Energy — Harwell — Nov. 1963.
- 81) M. K. KUILLAN, Corrosion et Anticorrosion, **10**, (1962) 361.
- 82) A. E. JENKINS, J. Inst. Metals, **84**, (1955 — 56) 1648.
- 83) J. STRINGER, Acta Met. **8**, (1960) 758.
- 84) P. KOFSTAD, J. Phys. Chem. Solids. **23**, (1962) 1579.
- 85) M. E. STRAUMANIS, T. EJIMA et W. J. JAMES, Acta Cryst. **14**, (1961) 493.
- 86) R. RAUL et DUMBGEN, J. Phys. Chem. Solids **26**, (1965) 1.
- 87) P. G. WAHLBECK et P. W. GILLES, J. Amer. Ceram. Soc. **50**, (1966) 180.
- 88) A. DUBERTRET et P. LEHR, Comptes Rendus Acad. Sc. Paris **263**, (1966), Série C, 591.
- 89) T. F. W. BARTH et E. POSNJAK, Z. Krist. **A 88**, (1934), 265.
- 90) S. H. MOLL et R. E. OGILVIE, Trans. Met. Soc. AIME, **215**, (1959) 613.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

LA TRANSFORMATION MARTENSITIQUE ET LA TRANSFORMATION MASSIVE

